Beiträge zur Extraktion von Übergangsmetallthiocyanaten unter Verwendung von Polyäthylenglykolen

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch- Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

Dipl.-Chem. WALTER RITTNER

aus Speyer

Göttingen 1965

Beiträge zur Extraktion von Übergangsmetallthiocyanaten unter Verwendung von Polyäthylenglykolen

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch- Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

Dipl.-Chem. WALTER RITTNER

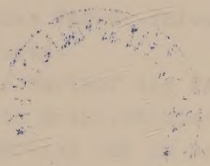
aus Speyer

Göttingen 1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

D 7

Referent: Privatdozent Dr. M. Ziegler
Korreferent: Professor Dr. O. Glemser
Tag der mündlichen Prüfung: 23. 7. 1965



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1962 bis Februar 1965 im anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt.

Herrn Privatdozent Dr. M. Ziegler, meinem verehrten Lehrer, danke ich für die Überlassung des Themas dieser Arbeit und für das stets wohlwollende und freundliche Interesse, das er diesen Untersuchungen entgegenbrachte.

Herrn Professor Dr. O. Glemser, Direktor des anorganisch-chemischen Institutes, danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit durch Institutsmittel.

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

I) Einleitung 1

II) Die Extraktion des PAG-Co-Thiocyanats mit Methylenchlorid.
a) Der spektrale Verlauf des PAG-Co-Thiocyanats in Methylenchlorid im sichtbaren Bereich und im nahen UV.....3
b) Die Abhängigkeit der Extraktion des PAG-Co-Thiocyanats vom pH-Wert der wäßrigen Phase.....4
c) Die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes bei der photometrischen Bestimmung des PAG-Co-Thiocyanats.6
d) Vergleiche zur Extrahierbarkeit des Co-Thiocyanats bei Anwendung von Polyäthylenglykolen verschiedenen Molgewichts und chlorierten Kohlewasserstoffen verschiedener Struktur...10

III) Die chemisch-analytische Untersuchung der organischen Phase
a) Verfolgung der Blindextraktion des Thiocyanats bei Abwesenheit von Kobalt in Abhängigkeit vom pH-Wert.....15
b) Die Analyse der organischen Phase.....18

IV) Die Untersuchung der "Sonderphase" oder "3. Phase" und die Abschätzung eines Oxonierungsgrades.
a) Die Präparierung und Analyse der Sonderphase.....21
b) Der Oxonierungsgrad der Sonderphase....25

Seite

c) Der Oxonierungsgrad in der organischen Phase.....28
d) Die Löslichkeit der präparierten und getrockneten Sonderphase in verschiedenen Lösungsmitteln.....33

V) Untersuchungen der Wechselwirkung zwischen PAG und Extraktionsmittel mit Hilfe der IR-Spektroskopie und der kernmagnetischen Resonanz..
a) Der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die im IR-Bereich auftretende C-O-C-Schwingung des PAG's.....38
b) Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen PAG und Lösungsmittel unter Anwendung der kernmagnetischen Resonanz.....43

VI) Untersuchungen zur stufenweisen Komplexbildung des Kobaltthiocyanats in TAG bei Beobachtung der Spektren im Bereich von 800 - 425 mμ 46

VII) Methoden zur Bestimmung der heterogenen Komplexbildungskonstanten.....
a) Anwendung der ASMUS'SCHEN Geradenmethode zur Bestimmung der maximalen Koordination und der heterogenen Bildungskonstante.....52
b) Berechnung der Bruttobildungskonstante aus Verteilungsmessungen.....61
c) Abschätzung der individuellen Komplexbildungskonstanten nach einem Verfahren von BJERRUM.....63

Seite

VIII) Abschließende Betrachtung zur Extraktion von PAG-Co-Thiocyanaten.....69

IX) Analytischer Teil: Praktische Anwendungsbeispiele der Thiocyanatextraktion von Metallionen unter Verwendung von PAG.
a) Die Trennung des Kobalts von Eisen, Uran, Nickel, Mangan und Kupfer.....72
b) Die Trennung des Urans von Thorium.....82
c) Die extraktive Abtrennung von Pb-212 aus Th-232 85

X) Zusammenfassung 88

XI) Anhang.
Die Trennung des Strontiums von Yttrium(Sr-90/Y-90) mit Anionenaustauschersulfaten.....91

XII) Literaturverzeichnis.....95

I) EINLEITUNG

Bei der weiteren Verfolgung von Möglichkeiten der Flüssig-flüssig-Extraktion für Übergangsmetalle unter dem Gesichtspunkt der Oxoniumsalzbildung komplexer Übergangsmetallsäuren schlug ZIEGLER[1] Polyäthylenglykole (PAG) höherer Polymerisationsgrade als befähigt zur Oxoniumsalzbildung vor. Es handelt sich dabei um Verbindungen der allgemeinen Form:

$$HO\text{-}CH_2\text{-}[CH_2\text{-}O\text{-}CH_2]_n\text{-}CH_2\text{-}OH$$

n= Polymerisationsgrad

Unter Verwendung von Methylenchlorid als Extraktionsmittel gestatten diese Polyäthylenglykole die praktisch quantitative Extraktion einer ganzen Reihe von Übergangsmetall-Jodo-, Thiocyanato- und Saccharinkomplexen[2,3,4]. Wie das bekannte Ausäthern des Eisens als eine Extraktion des Diäthyläther-Oxoniumsalzes der komplexen Säure $H_3[FeCl_6]$ mit Diäthyläther aufzufassen ist, so wird auch hier die Ursache der Extrahierbarkeit in der Ausbildung einer Polyoxoniumverbindung der erwähnten Metallkomplexe mit dem PAG, das ja als Polyäther betrachtet werden kann, zu suchen sein.

In der hier vorliegenden Arbeit soll die Extraktion mit solchen Polyäthylenglykolen in dem System Kobalt-Thiocyanat untersucht werden. Obwohl die analytische Anwendung der Kobaltthiocyanatextraktion schon seit 100 Jahren bekannt ist[5], und sie schon seit langem sowohl für die quantitative Bestimmung wie auch zur Abtrennung von anderen Elementen herangezogen wird,

war die selektive Isolierung des Kobalts durch die Extraktion als Thiocyanat gerade in den letzten Jahren Gegenstand vieler Untersuchungen[6,7,8,9].

Auf verschiedene Vorteile, die das hier zu beschreibende Verfahren der Co-Thiocyanatextraktion gegenüber anderen ähnlichen Methoden aufweist, und auf weitere Anwendungsmöglichkeiten der Thiocyanatextraktion unter Verwendung von Polyäthylenglykolen wird im analytischen Teil der Arbeit eingegangen werden.

Es wird des weiteren der Versuch gemacht, die stufenweise Komplexbildung der Co-Thiocyanate zu verfolgen. SPECKER[10] hatte kürzlich in einer kritischen Untersuchung für dieses System verschiedene Verfahren, die üblicherweise zur Bestimmung der Koordinationszahl dienen, geprüft und war zu dem Ergebnis gekommen, daß das Kobalt in Abhängigkeit von den Parametern der wäßrigen Phase 2 - 4 mal mit Thiocyanat koordiniert extrahiert werden kann. SPECKER deutete die Erscheinung dahingehend, daß bei Gegenwart von hochaktiven Extraktionsmitteln wie z.B. Tributylphosphat(TBP) die Zahl der koordinierten anorganischen Liganden kleiner ist, als bei weniger aktiven wie z. B. Ketonen, Estern u.a.. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen an Co-Thiocyanaten bei Anwesenheit von PAG weisen dagegen alle Befunde darauf hin, daß in der wäßrigen Lösung ein 6-fach koordiniertes Co-Thiocyanat vorgebildet ist und als solches extrahiert werden kann.

II) DIE EXTRAKTION DES PAG-Co-THIOCYANATS MIT METHYLENCHLORID

a) Der spektrale Verlauf des PAG-Co-Thiocyanats in Methylenchlorid im sichtbaren Bereich und im nahen UV.

Gibt man zu einer Co(II)-Salzlösung, die von 60-500 µg Co/25 ml enthalten kann, 10 ml einer 20%-igen Ammoniumthiocyanat- und 1 ml einer 20%-igen PAG-4000-Lösung, womit beide Komponenten in reichlichem Überschuss vorhanden sind, füllt dann das Volumen auf 25 ml auf und stellt den pH-Wert auf etwa 4 ein, so wird man nur in den höheren Bereichen innerhalb der angegebenen Kobaltkonzentrationsgrenzen eine blaue Färbung feststellen können. Schüttelt man dann diese Lösung in einem Scheidetrichter mit 25 ml Methylenchlorid (CH_2Cl_2), tritt sofort in Abhängigkeit von der vorgelegten Menge an Kobalt eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung in der organischen Phase auf.

Zur Aufnahme des Absorptionsspektrums wurden 122 µg Kobalt nach dieser, gleich an den Anfang gestellten, allgemeinen Arbeitsvorschrift extrahiert. Die organische Unterphase wurde zur Beseitigung letzter Spuren von Wasser durch ein kleines Filterflockenstopffilter in ein 50 ml Becherglas abgelassen. Nach kurzer Zeit war aus dem Becherglas so viel Methylenchlorid verdampft, daß mit wenigen Tropfen dieses Extraktionsmittels die letzten Spuren des Kobalts aus dem Filter in das Filtrat nachgespült werden konnten, ohne daß dabei das notwendige Volumen von 25 ml überschritten wurde. Dann über-

führte man das Filtrat in einen 25 ml Meßkolben und nahm an einem Beckmann-Spektralphotometer,Modell DK 2, in 1 cm Quarzküvetten den Verlauf der spektralen Absorption auf, der in Abb. 1 wiedergegeben ist. Zu erkennen ist das bekannte Spektrum des Co-Thiocyanats mit den beiden Absorptionsbanden bei 622 und 320 mμ . Auf einige Besonderheiten der Absorption bei 622 mμ wird in einem späteren Kapitel, in dem diese Bande näher untersucht werden soll, noch einzugehen sein. Die Absorption bei 622 mμ hat einen molaren Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 1.8 \times 10^3$, die bei 320 mμ einen von $\varepsilon = 1.3 \times 10^4$.

b) Die Abhängigkeit der Extraktion des PAG-Co-Thiocyanats vom pH-Wert der wäßrigen Phase.

Die Stabilität des Co-Thiocyanatkomplexes ist von dem in der wäßrigen Phase vorliegenden pH-Wert abhängig, und da sie wiederum im Zusammenhang mit der Extrahierbarkeit steht, mußte die Vollständigkeit der Extraktion in Abhängigkeit von verschieden einzurichtenden pH-Bedingungen verfolgt werden. Dabei erwies sich die Verwendung von PAG im Hinblick auf die Konstanz des pH-Wertes im Verlauf einer Extraktion als sehr vorteilhaft. Weil diese Verbindungen im Gegensatz zu anderen extraktionsfördernden Mitteln wie z. B. Tributylphosphat oder Tri-n-butylammonium-Salz keine Hydrolyseerscheinungen zeigen, ändert sich ein einmal eingestellter pH-Wert nicht, wenn

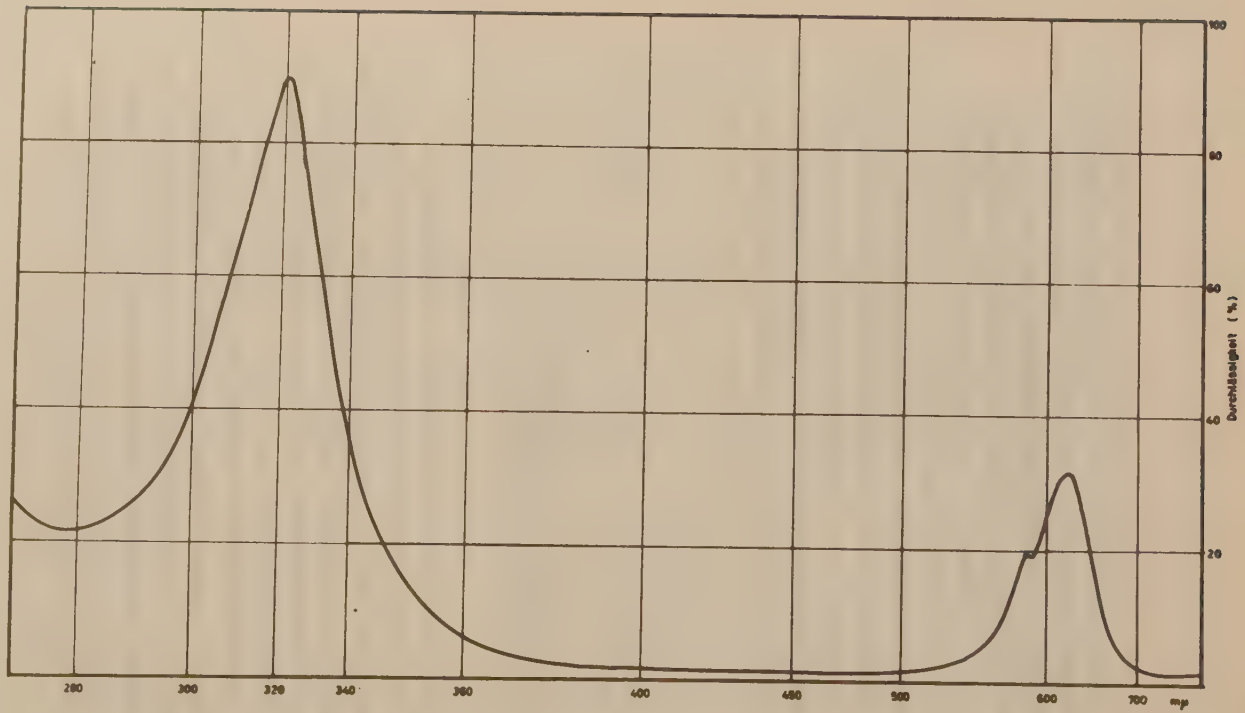


Abb. 1

Absorptionsspektrum des PAG-Co-Thiocyanats in CH_2Cl_2

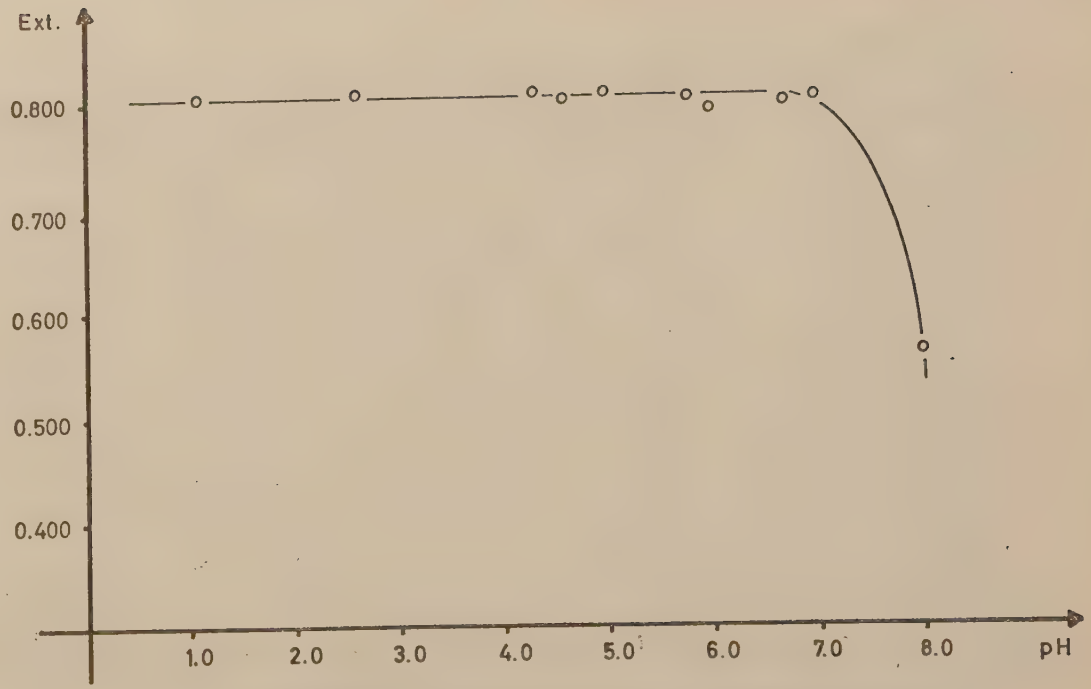
auch durch die Extraktion der größte Teil des PAG in die organische Phase geht und damit die ursprünglichen Konzentrationsverhältnisse an PAG in der wäßrigen Phase stark verändert werden. Im Fall der Verwendung der anderen erwähnten Extraktionsmittel, die auch zu einem guten Teil in der organischen Phase löslich sind, hat das beträchtliche Verschiebungen des pH-Wertes zur Folge.

Zum Experiment:

Es wurden Probelösungen hergestellt, die 0.350 mg Co, 10 ml 20%-iger Ammoniumthiocyanat- und 1 ml 20%-iger PAG-4000-Lösung enthielten und zunächst gegen pH-Papier mit 2n NaOH und 2n HNO_3 oder bei höheren Aciditäten mit 5n H_2SO_4 auf verschiedene pH-Werte und Aciditäten grob eingestellt wurden. Dann füllte man auf 25 ml auf und regulierte unter Messung an einer Glaselektrode, die mit einem Metrohm pH-Meter verbunden war, mit wenigen Tropfen Säure oder Base die erwünschten pH-Werte ein. Mit 25 ml Methylenchlorid wurde extrahiert und die organische Phase zur Bestimmung der Extinktion bei 622 mμ an einem Zeiss PQM II Spektralphotometer in 25 ml Kolben abgelassen. Der pH-Wert der wäßrigen Phase wurde danach wieder mit der Glaselektrode kontrolliert. In Tabelle 1 werden die Befunde mitgeteilt, die in Abb.2 graphisch dargestellt sind.

Tabelle 1

pH (vor Extr.)	pH (nach Extr.)	Extinktion
8.00	7.95	0.558
7.00	7.02	0.805
6.70	6.70	0.800
6.00	5.96	0.795
5.80	5.80	0.805
5.00	5.05	0.810
4.60	4.55	0.805
4.30	4.35	0.810
2.60	2.65	0.810
1.10	1.05	0.810



Die Abhängigkeit der Extraktion des PAG-Co-Thiocyanats vom pH-Wert

Abb. 2

Fortsetzung der Tabelle 1

Acidität n H_2SO_4	Extinktion
0.75	0.720
1.50	0.680

---

c) Die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes bei der photometrischen Bestimmung des PAG-Co-Thiocyanats.

Für die Brauchbarkeit einer photometrischen Meßmethode ist die Befolgung des Lambert-Beer'schen Gesetzes nachzuweisen. Seine Gültigkeit soll hier zunächst einmal für die Messung bei der Wellenlänge 622 mμ untersucht werden.

Zum Experiment:
Ausgehend von der Kobaltlösung mit der Konzentration von 61 μg Co/ml wurden verschiedene Lösungen hergestellt, die steigende Volumina der Kobaltlösung enthielten und denen entsprechend der bisher praktizierten Arbeitsvorschrift Ammoniumthiocyanat und PAG-4000 zugesetzt war. Es wurde auf 25 ml aufgefüllt, ein pH-Wert von etwa 4 eingestellt und mit 25 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase konnte nach kurzer Zeit durch ein Filterflokkenstopffilter in 25 ml Meßkolben abgelassen werden. Dann bestimmte man in 2 cm Quarzküvetten die Extinktion am Zeiss-Spektralphotometer.

Die Ergebnisse der Tabelle 2 sind in Abb. 3 gra-

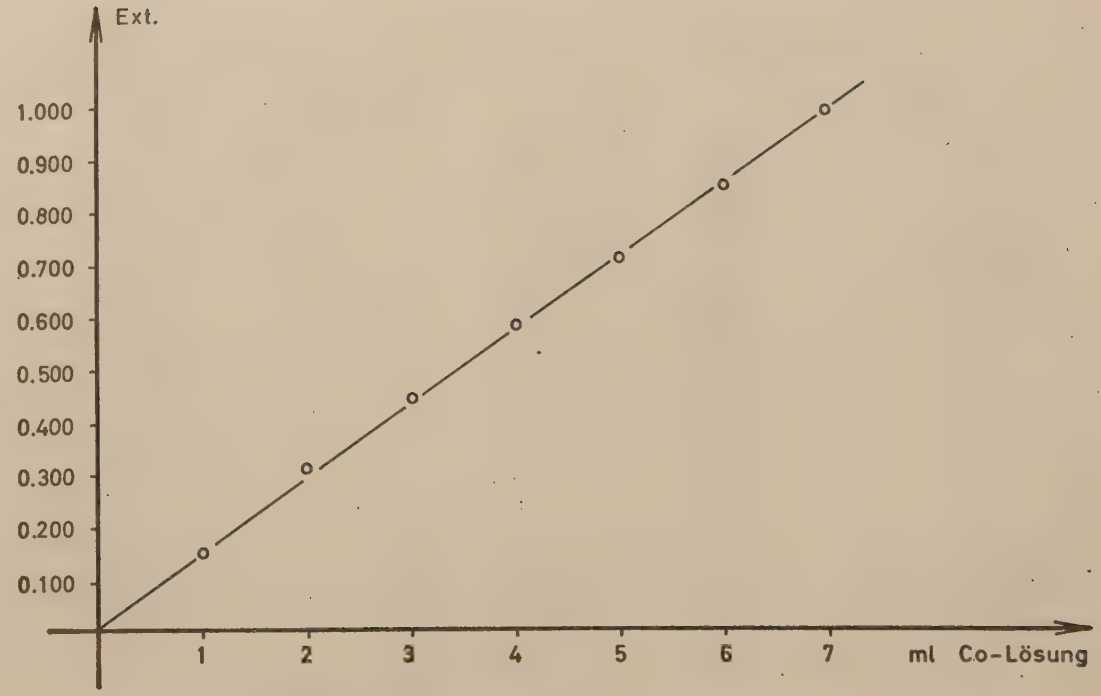


Abb. 3

Eichkurve für die Bestimmung des Kobalts bei 622 mμ in 2 cm Küvetten

phisch dargestellt. Der gradlinige Verlauf der Funktion $E=f(c_{Co})$ bestätigt die exakte Befolgung des Lambert-Beer'schen Gesetzes innerhalb der hier angewandten Kobaltkonzentrationen.

Tabelle 2

Co(ml)	Co(µg/25 ml)	Extinktion
1	61	0.150
2	122	0.306
3	183	0.440
4	244	0.580
5	305	0.710
6	266	0.850
7	427	0.990

Die Messung der Extinktion bei 320 mµ würde zwar die Empfindlichkeit der photometrischen Bestimmung des Kobalts wesentlich erhöhen, weil der molare Extinktionskoeffizient bei dieser Wellenlänge etwa um den Faktor 7 größer ist, aber es wurde gefunden, daß die Genauigkeit dieser Messung nicht ausreichend ist. Mit einer Meßwertstreuung von ± 10% muß gerechnet werden. Damit ist der Vorteil der größeren Nachweisempfindlichkeit durch den Nachteil der geringen Meßgenauigkeit wesentlich eingeschränkt. Geht man der Ursache dieses Fehlers nach, so findet man sie in der fortschreitenden Zersetzung geringster Mengen mitextrahierten Thiocyanats. Es entstehen orange gefärbte Zersetzungsprodukte, die im Bereich der hier zur Diskussion stehenden Wellenlänge eine starke Absorption aufweisen und dadurch für das Co-Thiocyanat

eine zu hohe Extinktion vortäuschen. Auch wenn die Messungen gegen Blindlösungen vorgenommen werden, läßt sich dieser Fehler nicht eliminieren, weil die Mitextraktion von Thiocyanat nicht exakt reproduzierbar und mit einer zu großen Ungenauigkeit behaftet ist.

Nun kann gezeigt werden, daß bei Abwesenheit von Kobalt die Extraktion des Thiocyanats abhängig ist vom pH-Wert der zu extrahierenden wäßrigen Lösung. Extrahiert man bei pH-Werten höher als 3, ist die Menge des in die organische Phase überführten Thiocyanats nicht mehr meßbar. Lediglich beim Eindampfen der organischen Phase nach der Blindextraktion und nach dem Wiederaufnehmen mit 10 ml 1n HCl läßt sich durch Hinzufügen von Fe(III)-Salz das Thiocyanat an einer schwachen Rotfärbung noch qualitativ nachweisen

Um die Verwendbarkeit der Messung des Kobalts bei 320 mμ zu überprüfen, wurden 3 Meßreihen aufgestellt.

Zum Experiment:

Einer Kobaltlösung, die 6.1 μgCo/ml enthielt, wurden steigende Volumina entnommen und in einem Becherglas mit den üblichen Mengen Thiocyanat und PAG-4000 versetzt. Man füllte auf etwa 25 ml auf und stellte mit Hilfe der Glaselektrode und 2n HNO_3 und 2n NaOH die pH-Werte für die erste Reihe auf 2.35, für die zweite auf 3.50 und für die dritte auf 6.00 ein. Dann extrahierte man mit 25 ml Methylenchlorid, ließ durch ein Stopffilter die organische Phase in 25 ml Meßkolben ab und nahm sofort die Extinktionsmessungen in 2 cm Quarzküvetten bei 320 mμ vor. Jede Meßreihe wurde fünf mal wiederholt, um einen Überblick

über die Reproduzierbarkeit zu gewinnen.Zwischen Ende der Extraktion und Extinktionsmessung ist eine bestimmte, möglichst kurze Zeitspanne einzuhalten, weil die Zersetzungsprodukte in Abhängigkeit von der Zeit auftreten.

Die in Tabelle 3 wiedergegebenen Werte stellen Mittelwerte aus den wiederholt vorgenommenen Meßreihen dar.

Tabelle 3

Co(µg)	Ext.(pH=2.35)	Ext.(pH=3.5)	Ext.(pH=6.0)
6.1	0.225	0.170	0.100
12.2	0.450	0.330	0.210
18.3	0.675	0.500	0.315
24.4	0.975	0.640	0.435

Zu ersehen ist, daß besonders bei den beiden ersten Meßreihen eine Blindextraktion von Thiocyanat nicht zu vermeiden ist, was eine schon von vornherein höhere Extinktion zur Folge hat. Die Meßfehlerbreite ist sehr groß. Sie verringert sich allerdings von ± 40% bei der Extraktion bei pH = 2.35 zu ± 30% bei pH = 3.5 und zu ± 8% schließlich bei pH = 6. Werden keine besonders hohen Ansprüche an Genauigkeit verlangt, läßt sich die extraktiv-photometrische Messung des Kobalts als Thiocyanat bei 320 mµ anwenden, weil sich immerhin sehr geringe Mengen an Kobalt mit einem Fehler von ± 8% quantitativ erfassen lassen.

d) Vergleiche zur Extrahierbarkeit des Co-Thiocyanats bei Anwendung von Polyäthylenglykolen verschiedenen Molgewichts und chlorierten Kohlewasserstoffen verschiedener Struktur.

Polyäthylenglykole sind in verschieden großen Polymerisationsgraden im Handel. Klassifiziert werden sie nach ihren Molgewichten, die in Form einer Zahlenangabe das jeweils vorliegende PAG näher charakterisieren. Um den Einfluß des Polymerisationsgrades auf die Extrahierbarkeit des Co-Thiocyanats zu untersuchen, wurden von den zur Verfügung stehenden PAG's 20%-ige Lösungen hergestellt und eine Extraktion nach der bisher üblichen Arbeitsweise,doch mit jeweils 1 ml der verschiedenen PAG's, vorgenommen. Die Messung der Verteilung des Kobalts zwischen den beiden Phasen wurde allerdings dahingehend geändert, daß man die extrahierte und die in der wäßrigen Phase verbliebene Menge an Kobalt mit Hilfe einer radioaktiv indizierten Kobaltlösung bestimmte. Man erreichte dadurch wesentlich genauere Ergebnisse und konnte auch Aussagen über den maximal zu erzielenden Verteilungskoeffizienten machen. Beschränkt man sich bei der Angabe über die Größenordnung von Verteilungskoeffizienten auf die Bestimmung der extrahierten Menge Kobalt, ohne einen Nachweis über die in der wäßrigen Phase verbliebene, häufig äußerst geringe und daher mit den üblichen Methoden gar nicht mehr meßbare , Menge zu führen, so gibt das Anlaß zu mehr oder weniger großen Fehleinschätzungen. Denn gerade der Nenner des Ausdrucks für den Verteilungskoeffizienten $c_{(org)}/c_{(aq)}$ ist im Falle fast vollständiger Extraktion die Größe, die durch bloße Abschätzung aus der

Differenzbildung mit der in der organischen Phase gefundenen Menge dem Verteilungskoeffizienten rein spekulative Werte zuteilen kann.

Zum Experiment:

Zur Durchführung der Messung mußte zunächst eine indizierte Kobaltlösung hergestellt werden. Es stand 1 mc Co-60, trägerfrei enthalten in 1 ml Lösung, zur Verfügung, das von der Firma Buchler, Braunschweig, bezogen worden war. Unter Beachtung der notwendigen Sorgfalt wurden davon 3 Tropfen in 500 ml einer Kobaltlösung gegeben, deren Konzentration 61 µg Co/ml betrug. Die Ausmessung der markierten Flüssigkeiten sollten für beide Phasen in einem Veallschen Flüssigkeitszählrohr vorgenommen werden. Es zeigte sich jedoch, daß die Meßraten gleicher Mengen indizierter Lösung in Methylenchlorid bis zu 10% höher lagen, als die in der wäßrigen Phase gemessenen. Die Erscheinung ist auf eine beim Flüssigkeitszählrohr bekannte Tatsache zurückzuführen, daß bei zunehmender Dichte der Flüssigkeit die Wahrscheinlichkeit einer γ-Absorption mit nachfolgender Erzeugung von Photoelektronen immer größer wird[11]. Da das Methylenchlorid eine wesentlich höhere Dichte als die wäßrige Phase hat, die wäßrige Phase andererseits wegen der unterschiedlich hohen Zusätze an Thiocyanat und PAG auch nicht immer eine konstante Dichte aufweist, ist von dem Meßprinzip im Flüssigkeitszählrohr abgegangen worden. Exakte Ergebnisse wären nur zu erwarten gewesen, wenn man ständig die Dichten kontrolliert und mit einer Eichkurve die entsprechenden Meßraten korrigiert hätte. Ganz eindeutige Ergebnisse wurden dagegen erzielt, als man ein oben glattgeschnittenes Becher-

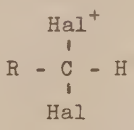
glas, das bei einer bestimmten Füllstandshöhe von 25 ml markiert war, in einem Abstand von 30 mm oberhalb eines Szintillationszählers(FH 421) aufstellte, der mit einem γ-Meßkopf(FH 421/Z4) versehen war.Der Szintillationszähler war über einen Einkanaldiskriminator mit einem Strahlungsmeßgerät(FH 49) verbunden. Es wurde integral bei Kanallage 50 und einer Spannung von 1250 V gemessen. Die Nullrate betrug bei dieser Meßanordnung 30±5 I/min. Brachte man 5ml/25 ml der indizierten Co-Lösung in dem Becherglas, das zur Verhinderung der Verdunstung mit einer kleinen Glasplatte zu bedecken war, zur Messung, so ergab sich für diese Menge eine Nutzrate =(Meßrate - N_o) von 15 400 I/min. Die Werte streuten um ± 60 I/min.Waren wesentlich geringere Intensitäten zu erfassen, wurde die Messung der Meßraten solange ausgedehnt, bis der statistische Fehler von $\sqrt{I/t}$ kleiner war als 1%. In der Tabelle 4 sind die Ergebnisse zusammengefaßt, die bei der Extraktion von jeweils 5 ml der indizierten Co-Lösung mit den verschiedenen PAG's gefunden wurden.

Tabelle 4

PAG	I/min(org)	I/min(aq)
Triäthylenglykol	70	15 345
400	5 620	9 793
1 000	15 290	105
1 500	15 360	55
4 000	15 365	60
6 500	15 350	73
10 000	15 360	50
15 000	15 340	75
20 000	15 310	110

Das schwache Extraktionsvermögen der PAG's mit niederem Polymerisationsgrad wird darauf zurückzuführen sein, daß die Einwirkung der endständigen OH-Gruppen im Verhältnis zu der Anzahl von Äthergruppen noch zu groß ist und dadurch der hydrophobierende Effekt noch nicht stark genug zur Geltung kommt. Im übrigen ist zu ersehen, daß alle PAG's höheren Molgewichts als 1 500, was einem Polymerisationsgrad von etwa 34 und mehr entspricht, gleich gut zur Extraktion des Co-Thiocyanats herangezogen werden können. Des weiteren läßt sich aus den Ergebnissen ein Verteilungskoeffizient für das PAG-Co-Thiocyanat zwischen Methylenchlorid- und Wasserphase mit 2.4×10^2 abschätzen.

Neben dem Methylenchlorid bieten sich auch noch andere chlorierte Kohlenwasserstoffe als Extraktionsmittel an. ZIEGLER und WINKLER[4] wiesen aber schon darauf hin, daß sich nur solche chlorierten Kohlenwasserstoffe verwenden lassen, die dem Strukturtyp



+Hal= Halogen(Cl^-, J^-, Br^-)

entsprechen, wobei das Dipolmoment eigentlich nur noch eine untergeordnete Rolle spielt. Es wird in einem späteren Kapitel über IR-spektroskopische Untersuchungen der Wechselwirkung zwischen Extraktionsmittel und PAG noch darauf zurückzukommen sein, daß durch eine Wasserstoffbrückenbindung eine Verbindung zwischen den beiden Stoffen stabilisiert wird und daß sich erst dadurch die Extraktion eines PAG - Co-Thiocyanats ermöglichen läßt.

In Tabelle 5 sind die Befunde mitgeteilt, die bei der in bisher üblicher Weise vorgenommenen Extraktion von 5 ml der radioaktiv indizierten Kobaltlösung bei Gegenwart von PAG-4000 gefunden wurden. Bestätigt werden die Ergebnisse, wie sie schon von ZIEGLER und WINKLER[4] für die Extraktion des PAG-Hg-Saccharinats mit verschiedenen chlorierten Kohlenwasserstoffen angegeben worden sind.

Tabelle 5

Extraktionsmittel	I/min(org)	I/min(aq)
CCl_4	10	15 405
$CHCl_3$	15 200	195
CH_2Cl_2	15 345	65
$Cl_2HC\text{-}CH_2Cl$	15 350	65
$Cl_3C\text{-}CH_3$	15	15 380
CH_2Br_2	15 360	50

III) DIE CHEMISCH-ANALYTISCHE UNTERSUCHUNG DER ORGANISCHEN PHASE

a) Verfolgung der Blindextraktion des Thiocyanats bei Abwesenheit von Kobalt in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Zur chemischen Bestimmung der Koordinationszahl des extrahierten Kobaltkomplexes ist es wichtig zu wissen, wie sich das Ammoniumthiocyanat unter den noch näher zu beschreibenden Extraktionsbedingungen bei Abwesenheit von Kobaltionen verhält. Es ist schon kurz erwähnt worden, daß Thiocyanat bei höheren pH-Werten kaum blind mitextrahiert wird. In dem folgenden Versuch soll diese Blindextraktion des Thiocyanats in Abhängigkeit vom pH-Wert genauer verfolgt werden.

Zum Experiment:
Zunächst soll hier auf die Bestimmung des Thiocyanatgehaltes in der organischen Phase eingegangen werden: Nach der Extraktion wurde die organische Phase auf dem Wasserbad eingedampft, dann in 1 ml Dimethylformamid(DMF) gelöst und mit Wasser und 2n HNO_3 auf ein Volumen von 50 ml gebracht. Die zur Titration des SCN' angewandte Vollhardt-Methode wurde dahin modifiziert, daß nach der Fällung des anwesenden SCN' mit einer bestimmten, überschüssigen Menge n/10 $AgNO_3$ das AgSCN nicht abfiltriert wurde, sondern daß man es sich durch Zugabe von 1 ml Nitrobenzol zusammenballen ließ, Eisen(III)-ammoniumsulfat als Indikator hinzufügte und dann die überstehende Lösung mit n/10 NH_4SCN bis zum ersten Rotton titrierte. Die Methode erspart das mühsame Abfiltrieren des Niederschlages und ergibt, wie Probetitrationen zeigten,

sehr genaue Ergebnisse.Die pH-Werte wurden wie üblich mit HNO_3, die Aciditäten mit H_2SO_4 eingestellt,weil Salpetersäure in stark sauren Bereichen eine Zersetzung des Thiocyanats bewirken würde. Die Ausgangslösungen mit einem Volumen von 25 ml enthielten
5 ml PAG-4000(20%-ig)
10 ml NH_4SCN(4.54 mg SCN'/ml)
In Tabelle 6 sind die pH-Werte und Aciditäten, bei denen extrahiert wurde, und die Befunde an SCN' in der organischen Phase angegeben.

Tabelle 6

pH	Acidität(n)	mg SCN'(org)	% extrahiert
5.0	-	< 0.25	< 0.05
4.5	-	< 0.25	< 0.05
3.5	-	< 0.25	< 0.05
2.3	-	0.60	0.13
1.0	-	4.55	1.00
-	0.25	22.84	5.03
-	0.50	44.50	9.80
-	1.00	191.05	42.00
-	2.00	242.10	53.30
-	3.00	322.00	71.00
-	4.00	368.50	81.00
-	5.00	370.00	81.50

Da es interessant schien, nun die Extrahierbarkeit des Thiocyanats auch noch bei Abwesenheit von Kobalt und PAG zu verfolgen, wurden Lösungen verschiedener Acidität mit Methylenchlorid extrahiert, die lediglich 10 ml der auch oben verwandten NH_4SCN-Lösung enthielten. Da sich in Vorversuchen selbst bis zu einer Acidität von 1n kein Thiocyanat in der orga-

nischen Phase nachweisen ließ, sind in Tabelle 7 nur die Resultate aufgeführt, die bei größeren Säurestärken erhalten wurden.

Tabelle 7

Acidität(n)	mg SCN'(org)	% extrahiert
1.0	< 0.25	< 0.05
2.0	0.70	0.15
3.0	11.30	2.50
6.0	46.00	10.10

Das Ergebnis dieser Versuchsreihe zeigt zwei bemerkenswerte Erscheinungen. Einmal die für spätere Untersuchungen sehr wichtige Tatsache, daß unter den normalen Extraktionsbedingungen für Kobalt, das heißt bei pH-Werten zwischen 4 und 6, kein oder höchstens Spuren Thiocyanat mitextrahiert werden. Immerhin eröffnet diese Feststellung die Möglichkeit einer direkten chemischen Analyse der organischen Phase auf Thiocyanat, wobei man sicher gehen kann, daß die gefundene Menge Thiocyanat dem komplexen Co-Thiocyanat zuzuordnen ist. Darauf wird noch im nächsten Abschnitt zurückzukommen sein. Zum anderen schließlich weist die mit der Acidität erstaunlich ansteigende Extrahierbarkeit des Thiocyanats darauf hin, daß hier unter Umständen eine Thiocyanatwasserstoffsäure stabilisiert wird, die sich dann unter Oxoniumsalzbildung mit dem PAG extrahieren läßt. Die Befunde von Thiocyanat auch bei Abwesenheit von PAG werden auf die mit steigender Acidität wachsende Löslichkeit der wäßrigen Phase in der organischen Phase zurückzuführen sein.

b) Die Analyse der organischen Phase

Kobalt und Thiocyanat müßten unter der Voraussetzung, daß keine gemischten Komplexe extrahiert werden, genau in dem molaren Verhältnis in der organischen Phase gefunden werden, das der Koordination des Kobalts mit Thiocyanat entspräche. Leider ist das meistens nicht der Fall. Fände man ein Verhältnis von 1:4, 1:3 oder 1:5, so wäre aus diesen Daten nicht zwingend der Schluß zu ziehen, daß die tatsächliche Koordination diesen Befunden entsprechen müßte. Bekanntlich stellen sich Gleichgewichte zwischen den einzelnen, stufenweise gebildeten Komplexen ein,und sollte man ein Verhältnis von Co:SCN wie 1:5 feststellen, so könnte es sich sehr wohl um ein Gemisch von $Co(SCN)_4^{2-}$ und $Co(SCN)_6^{4-}$ handeln, oder es könnte bei einem gefundenen Verhältnis von 1:4 ein Gemisch von $Co(SCN)_3^{1-}$ und $Co(SCN)_5^{3-}$ vorliegen.Findet man Zusammensetzungen dieser Art, ist es aus den angeführten Gründen nicht zulässig, sich auf die eine oder andere Koordination festzulegen, es sei denn, man hat sich auf anderem Wege Sicherheit darüber verschafft, daß keine andere als die gefundene Komplexstufe extrahiert werden kann.

Sehr günstig und wesentlich einfacher liegt der Fall, wenn ein Verhältnis von 1:6 gefunden wird. Das entspräche einer oktaedrischen und gleichzeitig maximalen Koordination des Kobalts mit Thiocyanat.In wäßriger Lösung ist das Co^{2+}-Ion mit sechs Molekülen H_2O entsprechend der Formulierung $Co(H_2O)_6^{2+}$ umgeben. Ein Ergebnis von Co:SCN wie 1:6 in der organischen Phase würde also die vollständige Substitution der H_2O-Moleküle durch den Liganden SCN' bedeuten. Hier

besteht auch kaum ein Zweifel darüber, ob nun ein Gemisch von $Co(SCN)_7^{5-}$ und $Co(SCN)_5^{3-}$ oder nur ein 1:6 Komplex extrahiert worden ist, da die Ausbildung eines 7-fach koordinierten Komplexes höchst unwahrscheinlich sein dürfte.

Zum Experiment

Die Extraktionen wurden bei mehr oder weniger großen Überschüssen an Thiocyanat vorgenommen. Das Volumen der wäßrigen Phase betrug immer 25 ml, der pH-Wert war auf etwa 4 eingestellt, und die vorgegebenen Mengen an Kobalt und Thiocyanat sind in Tabelle 8 im einzelnen aufgeführt. Extrahiert wurde bei Gegenwart von 5 ml 20%-igem PAG-4000 mit jeweils 25 ml Methylenchlorid. Zur Bestimmung des Kobalts und des Thiocyanats in der isolierten organischen Phase wurde der Extrakt zunächst einmal halbiert. Dann dampfte man die beiden Proben auf dem Wasserbad ein. Der tiefblaue Rückstand ließ sich in 1 ml Dimethylformamid lösen und wurde mit Wasser auf etwa 25 ml verdünnt. Der Co-Thiocyanatkomplex war danach vollkommen zerstört. Das Kobalt bestimmte man nach der Methode der komplexometrischen Titration. Mit Murexid als Indikator und einer n/100 ÄDTA-Lösung in einer Mikrobürette ließ sich das Kobalt sehr exakt titrieren. Bei der Bestimmung des Thiocyanats wurde genau so verfahren, wie es schon im vorhergehenden Abschnitt beschrieben worden war. In Tabelle 8 sind die Resultate mitgeteilt

Tabelle 8

gegeben			gefunden		
Co(mg)	SCN(g)	Co/SCN(aq)	Co(mg)	SCN(mg)	Co/SCN
1.22	4.51	3700	1.20	7.33	6.1
1.22	2.50	1850	1.20	7.30	6.1
1.22	1.38	1110	1.05	6.30	6.0
3.66	1.38	370	3.15	18.60	5.9
12.20	4.51	370	11.60	71.00	6.1
24.40	9.02	370	18.50	109.00	5.9

Aus den in Tabelle 8 aufgeführten Daten ist zu entnehmen, daß das Kobalt unter den hier angewandten Bedingungen nur als $Co(SCN)_6^{4-}$-Komplex in die organische Phase überführt werden kann. Auch in den Fällen, in denen die Thiocyanatkomponente in einem für diesen Komplex relativ niedrigem Überschuß vorgegeben worden ist, läßt sich für Co:SCN kein geringeres Verhältnis als 1:6 nachweisen. Der in der letzten Reihe der Tabelle 8 aufgeführte Versuch zeigt einen stark auffallenden Minusbefund für Kobalt in der organischen Phase. Er ist auf eine schon beginnende Ausbildung einer "Sonderphase" zurückzuführen, die einen Teil des Kobalts aufnimmt. Auf dieses Phänomen wird im folgenden Kapitel noch einzugehen sein.

Es wird hier angenommen, daß der einmal extrahierte Komplex stabil ist und keine Neigung besteht, in der organischen Phase zu dissoziieren. Sucht man nach einer experimentellen Bestätigung dieser Annahme, so bieten sich zwei Möglichkeiten an, die beide auf der Erscheinung beruhen, daß die Dissoziation mit steigender Temperatur größer wird. Einmal könnte man also eine eventuell auftretende Veränderung der Leitfähigkeit verfolgen, zum anderen müßte die beobachtete Extinktion eine fallende Tendenz aufweisen, wenn man durch Temperaturerhöhung eine Reaktion der Art

$$Co(SCN)_6^{4-} \rightleftharpoons Co(SCN)_{6-n}^{4-n} + n(SCN)$$

beeinflussen könnte. Wegen des hohen Dampfdrucks des Methylenchlorids konnten die Versuche nur bei Temperaturen zwischen 12° und 22°C durchgeführt werden. Doch weder bei der Messung der Leitfähigkeit noch bei der Beobachtung der Extinktion, wobei in beiden Fällen eine Volumenkorrektur gemacht werden mußte, ließ sich eine Änderung als Folge der Temperaturerhöhung fest-

stellen. Es ist eine andere Frage, ob der Komplex,der als PAG-Co-Thiocyanatsäure aufzufassen ist, in eine kationische und eine anionische Spezies dissoziiert. Das sollte keinen Einfluß auf die Extinktion haben, müßte sich aber in einer erhöhten Leitfähigkeit verglichen mit reinem Methylenchlorid bemerkbar machen. Tatsächlich zeigte der Extrakt bei der hier verwandten Leitfähigkeitszelle eine Leitfähigkeit von etwa $1 \times 10^{-5}\,\Omega$ und war damit um eine Zehnerpotenz höher als die Leitfähigkeit des reinen Methylenchlorids. Eine Temperaturabhängigkeit ließ sich dagegen, wie schon erwähnt, nicht nachweisen.

IV) DIE UNTERSUCHUNG DER "SONDERPHASE" ODER "3.PHASE" UND DIE ABSCHÄTZUNG EINES OXONIERUNGSGRADES

a) Die Präparierung und Analyse der Sonderphase

Es ist im vorhergehenden Kapitel schon darauf hingewiesen worden, daß beim Überschreiten einer bestimmten Kobaltkonzentration eine sogenannte Sonderphase auftritt. Diese Sonderphase erscheint unabhängig davon, ob man anschließend extrahiert oder nicht.Ihre äußere Erscheinung ist die einer hochviskosen,tiefblau gefärbten Flüssigkeit, die sich an den Wänden oder am Boden des Becherglases absetzt und dann bei der Extraktion mit Methylenchlorid zwischen der organischen und der wäßrigen Phase eine Sonderphase oder 3. Phase bildet. Um diese Sonderphasen zu untersuchen wurden zunächst einmal verschiedene Produkte präpariert.

Zum Experiment

In 100 ml Wasser wurden 0.5 g $Co(NO_3)_2 \times 6\ H_2O$ und 10 g NH_4SCN gelöst. Der Überschuß an Thiocyanat ist

frei gewählt und kann beliebig höher angesetzt werden, was aber auf die Art der auszufällenden Komplexe keinen Einfluß hat. Unter starkem Rühren konnte dann die Sonderphase mit jeweils 10 ml einer 20%-igen Lösung von PAG-4000, PAG-6000/7000, PAG-10 000 und PAG-20 000 gebildet werden. Die Fällung wurde abgenutscht und kurz gewaschen. Dem Waschen wurde in mehreren Versuchen einige Beachtung geschenkt in der Annahme, daß unter Umständen zunächst gebundenes Kobalt bei starkem Nachwaschen mit herausgespült werden könnte. Es zeigte sich aber bei allen, ob mehr oder weniger stark gewaschenen Produkten der gleiche Kobaltgehalt.Lediglich anfangs mitgerissenes Thiocyanat wurde durch das Waschen entfernt. Die auf diese Weise ausgefällten Mengen waren quantitativ sehr verschieden und selbst bei Anwendung völlig gleicher Bedingungen nicht reproduzierbar. Das konnte daran liegen, daß die gewählte Thiocyanatkonzentration nicht ausreichte, um für alles anwesende Kobalt einen höheren Thiocyanatkomplex in der wäßrigen Phase vorzubereiten. Doch kann dieser Umstand nicht allein für die mangelnde Reproduzierbarkeit verantwortlich gemacht werden, weil eine Erhöhung der Thiocyanatkonzentration keineswegs bessere Resultate lieferte. Dagegen war die hinzugefügte Menge an PAG wohl hinreichend, denn bei der weiteren Zugabe von PAG zeigten sich in der klaren überstehenden Lösung keine Fällungserscheinungen mehr. Die Substanzen wurden im evakuierten Exsikkator über P_2O_5 mehrere Tage getrocknet, dann zerrieben und analysiert.

Die Analyse auf Kobalt

In der Tabelle 9 aufgeführte Mengen der verschiedenen PAG-Co-Thiocyanate wurden in 1-2 ml Dimethylform-

amid gelöst, mit Wasser auf etwa 50 ml verdünnt, und dann bestimmte man das Kobalt nach Schwarzenbach gegen Murexid als Indikator mit n/100 ÄDTA. Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengefaßt.

Tabelle 9

PAG	PAG-Co-Thiocyanat (angewandt in mg)	ml ÄDTA (n/100)	% Co
4000	101.6	9.1	5.28
6500	110.1	10.3	5.53
10000	113.8	10.1	5.20
20000	99.8	9.5	5.60

Es ist zu ersehen, daß die Co-Gehalte der verschiedenen PAG-Co-Thiocyanate in relativ guter Übereinstimmung liegen. Die Kettenlänge hat keinen Einfluß auf die anzulagernde Kobaltmenge. Man kann dieses Ergebnis auch noch dahingehend präzisieren, daß es die maximal anzulagernde Menge ist, weil in keinem Fall ein höherer Co-Gehalt als der hier angegebene gefunden worden ist.

Die Analyse auf Thiocyanat

Die Sonderphase wurde auch auf ihren Thiocyanatgehalt hin untersucht, wobei es aber besonders auf das Verhältnis Co:SCN ankam. Bei dieser Untersuchungsreihe unterzog man nicht nur die festen präparierten Produkte einer Analyse, sondern auch noch die flüssigen Sonderphasen, wie sie unter den Bedingungen der Extraktion zwischen der wäßrigen und der organischen Phase entstehen. Dabei war es sehr wichtig, darauf zu achten, daß die Phasen sich vollständig trennen

konnten.Wegen der hohen Viskosität der Sonderphase dauert dieser Vorgang etwa 1-2 Stunden. Diese Zeit mußte man die Phasen sich selbst überlassen, damit sich im Überschuß aufgenommenes Thiocyanat wieder in die wäßrige Phase abscheiden konnte.Bei den unmittelbar nach dem Schütteln entnommenen Proben zeigte sich immer ein zu hoher Thiocyanatgehalt, der aber, wie sich dann zeigte, nicht den wirklichen Verhältnissen entsprach. Zur Analyse wurden die Sonderphasen, die ein Volumen zwischen 5 und 10 ml hatten, isoliert,mit 5 ml Dimethylformamid versetzt und mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Die Auffüllung mußte genau vorgenommen werden, da man in aliquoten Teilen von 10 ml eine Bestimmung auf Co und SCN nach den schon beschriebenen Methoden durchführte. Von den festen Produkten, deren Co-Gehalt bekannt war, wurden bestimmte Einwaagen gemacht, die dann ebenfalls in Dimethylformamid gelöst und auf Thiocyanat untersucht wurden. Aus der Tabelle 10 sind die Befunde zu ersehen.

Tabelle 10

A) Flüssige Sonderphasen

mg Co/ml	mg SCN/ml	Verhältnis Co/SCN
0.58	2.4	1 : 4
19.00	76.0	1 : 4
6.10	24.5	1 : 4

B) Feste Sonderphasen

PAG-Co-Thiocyanat (angewandt in mg)	mg Co	mg SCN	Verhältnis Co/SCN
107.0	5.56	22.0	1 : 3.9
111.0	5.77	22.8	1 : 4.0
115.5	6.00	23.4	1 : 3.9

Die Befunde gelten für alle Sonderphasen, gleichgültig, ob sie bei Gegenwart von PAG-4000 oder PAG-20000 hergestellt worden sind.
Es hat sich damit eindeutig gezeigt, daß in den Sonderphasen im Gegensatz zu der organischen Phase lediglich ein 4-fach koordinierter Co-Thiocyanatkomplex vorliegt. Dies ist eine Feststellung, ist aber nicht die Ursache für das Entstehen der Sonderphase. Wie im vorhergehenden Kapitel schon bemerkt worden ist, tritt die Phase auch bei sehr hohen Thiocyanatüberschüssen auf, wenn die Co-Konzentration einen bestimmten Wert überschreitet. Die Frage soll in einem anderen Abschnitt näher behandelt werden.
Das Phänomen einer 3. Phase ist auch schon bei anderen Extraktionssystemen als dem hier vorliegenden festgestellt worden. VERSTEGEN[12] beschrieb die Erscheinung bei seinen extraktiven Untersuchungen mit Tri-n-octylammoniumnitrat. Für die Ausbildung der Sonderphase fand er einen Zusammenhang mit einer bestimmten Uranbeladung, um dessen Extraktion es bei seiner Arbeit ging. Die 3. Phase charakterisierte er mit den folgenden vier Punkten

1. größere Dichte (als wäßrige Phase)
2. kleineres Volumen (verglichen mit der org. Phase)
3. hohe Elektrolytkonzentration
4. hohe Viskosität

Alle vier Punkte treffen auch für die Sonderphase des hier untersuchten Systems zu.

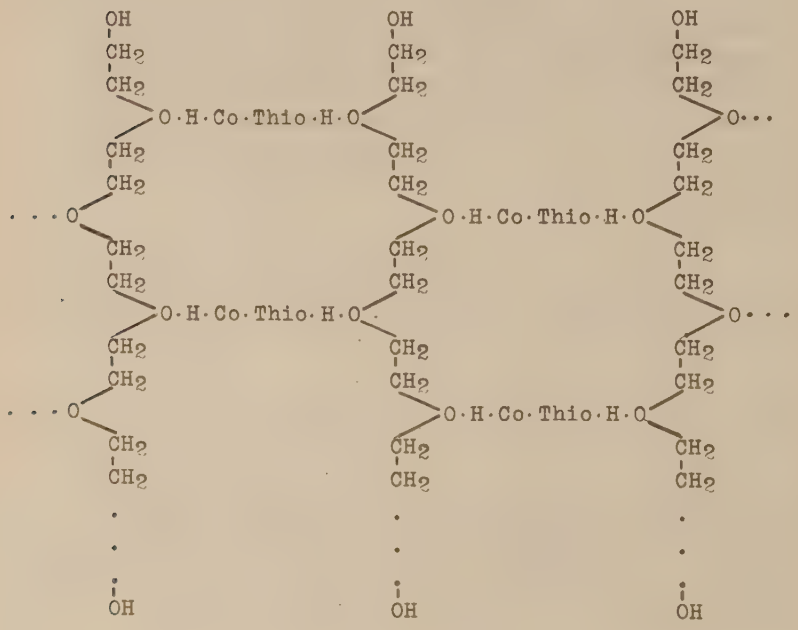
b) Der Oxonierungsgrad der Sonderphase

Es sollen im Folgenden einige Vorstellungen über den Oxonierungsgrad oder, anders ausgedrückt, über den Grad der Belegung der Äthergruppen eines PAG's durch

Co-Thiocyanatkomplexe entwickelt werden. Vergegenwärtigt man sich die Anzahl der Äthersauerstoffe pro Molekül PAG, so enthalten die hier vorliegenden PAG's diese in folgender Anzahl:

PAG	n[CH_2-O-CH_2]
4000	90
6500	146
10000	225
20000	450

Für den Aufbau eines PAG-Co-Thiocyanats soll der untenstehende Vorschlag gemacht werden.



Der Strukturvorschlag ist in Anlehnung an die Vorstellungen entworfen worden, die sich vor allem DAVISON[13], MIYAKE[14] und MIYAZWA[15] auf Grund von eingehenden IR-Studien über den Aufbau eines PAG's gemacht haben. MIYAZWA gibt für die Länge einer $[CH_2\text{-}O\text{-}CH_2]$-Periode einen Wert von 19.5 Å an. Danach liegt hier wahrscheinlich ein hochpolymeres Gebilde vor, das durch die Formulierung

$$\infty \left|[PAG][H_2(Co(SCN)_4)]_{0.5n}\right|$$

beschrieben werden könnte, wobei n die Anzahl der Äthersauerstoffe eines beliebigen, aber zur Verbindung gehörenden, PAG's wiedergibt. Diese Formulierung würde natürlich nur für ein 100%-ig oxoniertes Produkt gelten. In der nachstehenden Tabelle 11 sind für die verschiedenen Produkte die Molekulargewichte der kleinsten Einheiten angegeben, wie sie sich aus den hier gemachten Vorstellungen berechnen lassen. Daraus läßt sich auf den theoretischen Co-Gehalt schließen, wenn eine 100%-ige Oxonierung vorläge. Weiter finden sich dann in Tabelle 12 die analytisch gefundenen Co-Gehalte und die danach bestimmten realen Oxonierungsgrade.

Tabelle 11

PAG	$[PAG][H_2(Co(SCN)_4)]_{0.5n}$ Molgewicht theor.	% Co bei 100% Oxonierung
4000	17 135	15.5
6500	27 830	15.5
10000	43 110	15.5
20000	85 925	15.5

Tabelle 12

[PAG]	% Co(gef.)	Oxonierungsgrad in %(gef.)
4 000	5.28	11.0
6 500	5.53	11.4
10 000	5.20	10.7
20 000	5.60	11.6

Der reale Oxonierungsgrad der untersuchten Substanzen ist in den aus der Tabelle ersichtlichen Grenzen konstant und sehr gut reproduzierbar.Seine Berechnung geht von folgender Überlegung aus: Wenn 100 mg eines PAG-4000-Co-Thiocyanats 5.28 mg Kobalt enthalten, dann entspricht das einem Gehalt an $H_2[Co(SCN)_4]$ von 26.7 mg. Da weder Wasser noch andere Verunreinigungen nachzuweisen gewesen sind,ist der Rest von 73.3 mg mit PAG-4000 anzunehmen.Nun könnten 73.3 mg PAG-4000 bei 100%-iger Oxonierung 242 mg der komplexen Übergangsmetallsäure anlagern.Der Befund von 26.7 mg ergibt demnach einen realen Oxonierungsgrad von nur 11.0%.Entsprechende Berechnungen sind auch für die übrigen PAG-Co-Thiocyanate gemacht worden.Stellt man die Frage nach der Ursache dafür, daß gerade dieser Oxonierungsgrad so bevorzugt auftritt,so werden wohl in erster Linie sterische Gründe für diese Tatsache verantwortlich zu machen sein. Doch zur Stützung dieser Annahme sind bisher noch keine hinreichenden Informationen vorhanden.Die hier gefundenen Ergebnisse stimmen jedoch nicht mit den Befunden von WURZSCHMITT[16] überein, der PAG-Jodide ausfällte und aus den analytischen Daten einen Oxonierungsgrad von 37% berechnete.

c) Der Oxonierungsgrad in der organischen Phase

Nachdem bisher nur einiges über die analytische Zusammensetzung und über die Vorstellung des Aufbaus eines PAG-Co-Thiocyanats in der Sonderphase und über den dort vorliegenden Oxonierungsgrad gesagt worden ist, soll nun im weiteren speziell darauf eingegangen werden, wann

unter den Bedingungen der Extraktion mit dem Auftreten der Sonderphase zu rechnen ist und welcher Oxonierungsgrad anzunehmen ist, bei dem das PAG noch eine vollständige Überführung des Co-Thiocyanats in die Methylenchloridphase bewirkt. Die Untersuchung dieser Frage läßt sich experimentell von zwei Seiten angehen. Einmal kann man bei konstant vorgegebenen Überschüssen von PAG und Thiocyanat die Co-Menge variieren, im anderen Fall hält man die Kobalt- und Thiocyanatmenge konstant und verändert die Konzentration an PAG. Die erste Versuchsreihe wird Aufschlüsse darüber geben, von welcher C_o-Konzentration ab sich eine Sonderphase ausbildet, die zweite, welcher Oxonierungsgrad für den hier zur Diskussion stehenden Fall der Extraktion erreicht werden kann.

Zum Experiment

Es wurden für die erste Versuchsreihe Lösungen von 25 ml hergestellt, die alle 5.75 g Ammoniumthiocyanat und 1 g PAG-4000 enthielten. Die Lösungen waren damit 3 molar an Thiocyanat, eine Konzentration, die die Ausbildung eines $Co(SCN)_6^{4-}$ gewährleisten sollte. Auch die PAG-Menge dürfte für eine Extraktion bis zu 100 mg Kobalt in reichlichem Überschuß bemessen sein. Es war in zahlreichen Vorversuchen festgestellt worden, daß sich auch bei Erhöhung der hier angewandten Konzentrationen nichts an den im Folgenden beschriebenen Erscheinungen änderte. Jede der Lösungen enthielt dann noch steigende Mengen einer Co-Lösung von 5.95 mg Co/ml, und der pH-Wert war auf etwa 4 eingestellt. Mit 25 ml Methylenchlorid wurde dann extrahiert, die organische Phase isoliert und das darin befindliche Kobalt nach der schon früher beschriebenen Methode mit ÄDTA bestimmt. In der Tabelle 13 sind

die Befunde mitgeteilt.

Tabelle 13

mg Co/25 ml	mg Co in org. Phase
5.95	5.90
11.90	11.80
17.85	17.70
23.80	22.60
29.75	29.20
35.70	19.50
41.65	10.20
47.60	3.70
53.55	2.00
59.50	0.89

Die Kurve in Abb. 4 veranschaulicht, wie beim Überschreiten der Co-Konzentration von etwa 30 mg Co/25 ml die Extrahierbarkeit des Co-Thiocyanatkomplexes unter gleichzeitiger Ausbildung der 3. Phase stark absinkt. Damit sind die oberen Grenzen festgelegt, bis zu denen noch eine Extraktion unter den gegebenen Konzentrationsbedingungen möglich ist.
Geht man nun der Frage nach, warum diese Erscheinung auftritt, so bietet sich einmal eine Erklärung über den Oxonierungsgrad des PAG's durch Co-Thiocyanat an. Es ist schon nachgewiesen worden, daß das Kobalt als Hexathiocyanat extrahiert wird. Bleibt man weiter bei dem Modell, wie es schon oben für das PAG-Co-Thiocyanat in der Sonderphase entwickelt worden ist, so errechnet sich, daß 1 g PAG-4000 332 mg Kobalt als Hexathiocyanat bei 100%-iger Oxonierung anlagern könnte. Der Wert ergibt sich aus der Formulierung

$$\infty \left| [PAG][H_4(Co(SCN)_6)]_{0.25n} \right|$$

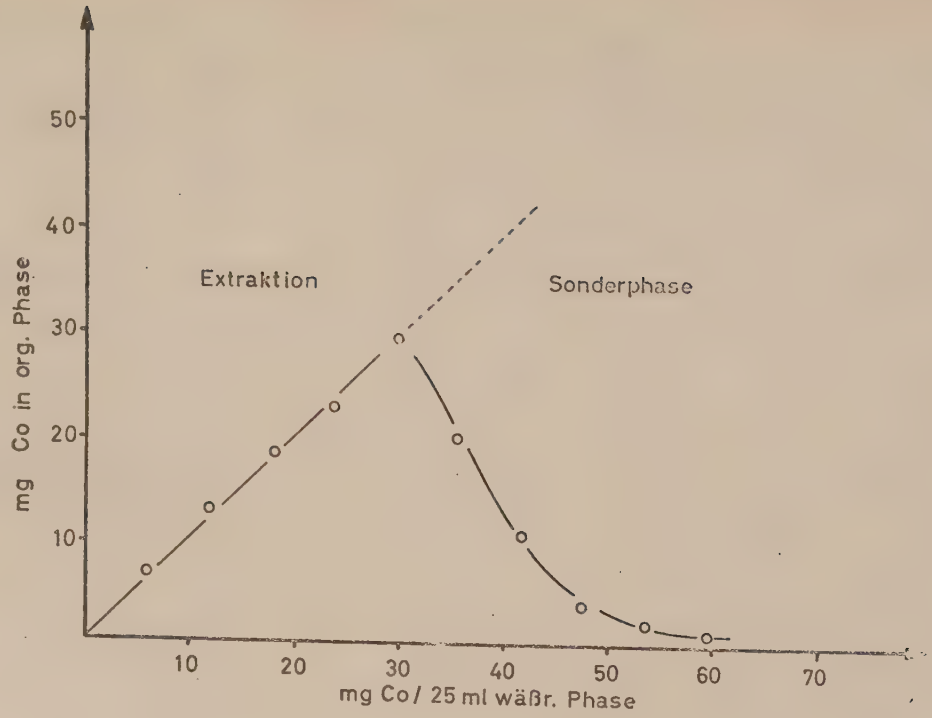


Abb. 4

Ausbildung der Sonderphase in Abhängigkeit von der Co-Konzentration

dem analogen Ausdruck zu

$$\infty \left| [PAG][H_2(Co(SCN)_4)]_{0.5n} \right|$$

wie er schon weiter oben bei der Behandlung der Sonderphase gebracht worden ist. Die Ergebnisse zeigen aber, daß nur etwa 10% davon, also ca. 30 mg Kobalt, vom PAG aufgenommen werden können, wenn noch eine vollständige Extraktion erreicht werden soll. Es müssen demnach hinreichend viel Äthersauerstoffe frei bleiben, damit das Methylenchlorid an diesen Stellen angreifen und den ganzen Komplex in die organische Phase überführen kann.

Leider ist diese Erklärung nicht schlüssig oder zumindest nicht vollständig. Denn dann bräuchte man nur eine größere Menge PAG hinzuzufügen und die Extraktionsmöglichkeit müßte sich auf höhere Kobaltkonzentrationen ausdehnen lassen. Das ist aber nicht der Fall. Die Fällung tritt auch auf, wenn man den Versuch unter sonst gleichen Bedingungen, nur mit der doppelten Menge PAG durchführt. Das läßt sich aber nur dadurch deuten, daß bei dieser Co-Konzentration von etwa 30 mg Co/25 ml ein gewisses Löslichkeitsprodukt des Co-Thiocyanats mit PAG-4000 erreicht und überschritten wird. Eine Aussage über die Größe des Löslichkeitsproduktes zu machen, würde sich äußerst schwierig gestalten, da ja gefunden worden ist, daß nur die Konzentration an Kobalt, nicht aber die an PAG für die Fällung ausschlaggebend ist. Es ist also nicht möglich, durch entsprechende Vergrößerung der PAG-Konzentration geringere Mengen Co-Thiocyanat auszufällen, was ja bei strenger Einhaltung des Löslichkeitsproduktes der Fall sein müßte. Wahrscheinlich spielen beide hier aufgezeigten Momente beim Auftreten der Sonderphase eine Rolle, wobei sich aber

an Hand dieses Versuches nicht klären läßt, welches das dominierende ist.
Um aber die Frage der Funktion des Oxonierungsgrades bei der Extraktion weiter zu untersuchen, wurde eine zweite Versuchsreihe angesetzt, bei der die Kobalt- und Thiocyanatkonzentration konstant gehalten und nur die PAG-Menge variiert wurde.

Zum Experiment

Es wurden Lösungen hergestellt, die wieder 3 molar an Thiocyanat waren und jeweils 122 µg Co/25 ml enthielten. Hinzugefügt waren weiterhin steigende Mengen PAG-4000 aus Stammlösungen, die eine Konzentration von 1 mg und 10 mg PAG-4000/ml hatten. Nach der Extraktion mit 25 ml Methylenchlorid wurde das Kobalt in der organischen Phase photometrisch bestimmt. In Tabelle 14 sind die Resultate angegeben. In der letzten Spalte findet sich der Oxonierungsgrad, wie er sich aus den experimentellen Befunden ermitteln läßt. Dazu ist wieder von der schon erwähnten Vorstellung ausgegangen worden, daß 1 mg PAG-4000 bei 100%-iger Oxonierung 332 g Kobalt als Hexathiocyanat anlagern könnte.

Tabelle 14

mg PAG-4000	µg Co(extr.)	% Co(extr.)	Oxonierungsgrad(%)
1	28	23.2	8.4
2	53	43.7	8.0
3	67	55.5	6.7
5	87	72.0	5.3
7	92	76.0	4.1
10	100	82.5	3.0
12	102	83.6	2.5
20	113	92.6	1.7
30	119	97.6	1.2
40	122	100.0	0.9

Die Resultate dieser Versuchsreihe sind in Abb. 5 graphisch dargestellt. Es ist zu erkennen, daß der Oxonierungsgrad unter den Bedingungen der Extraktion keine konstante Größe ist, wie es bei den PAG-Co-Thiocyanaten der Sonderphasen gefunden wurde. Bei steigendem Angebot an PAG geht die Tendenz dahin, immer weniger Äthersauerstoffe der Metallsäure anzubieten zugunsten der Koordinierung mit dem Extraktionsmittel, das sich dann an die noch freien Plätze anlagern kann. Bei geringer werdendem PAG-Angebot wächst dagegen der Oxonierungsgrad bis zu dem noch experimentell ermitteltem Wert von 8.4%. Bei einer Extrapolation der Kurve für den Oxonierungsgrad würde sie etwa bei dem Betrag von 10% auf die Ordinate treffen. Dieser Betrag könnte in erster Näherung als die Größenordnung anzusehen sein, bis zu der ein PAG maximal durch das Kobaltthiocyanat oxoniert sein kann, wenn es noch in der Funktion eines Extraktionsvermittlers tätig sein soll. Zugleich wird mit diesem Ergebnis der Anschluß an die Resultate gefunden, die sich bei der Bestimmung des Oxonierungsgrades der Sonderphasen ergeben haben. Mit der dort vorliegenden Oxonierung von etwa 11% scheint die Grenze überschritten zu sein, unterhalb der das PAG noch zur Extraktion der komplexen Übergangsmetallsäure befähigt ist.

d) Die Löslichkeit der präparierten und getrockneten Sonderphase in verschiedenen Lösungsmitteln

Um einen Überblick über die Löslichkeit eines aus wäßriger Lösung ausgefällten PAG-Co-Thiocyanats zu bekommen, wurde diese Substanz, wie auf Seite 21 näher ausgeführt ist, jedoch bei Gegenwart eines Tropfens Co-60-Lösung präpariert. Die Fällung wurde dann, wie schon beschrieben, behandelt und wieder über P_2O_5 im Vakuum

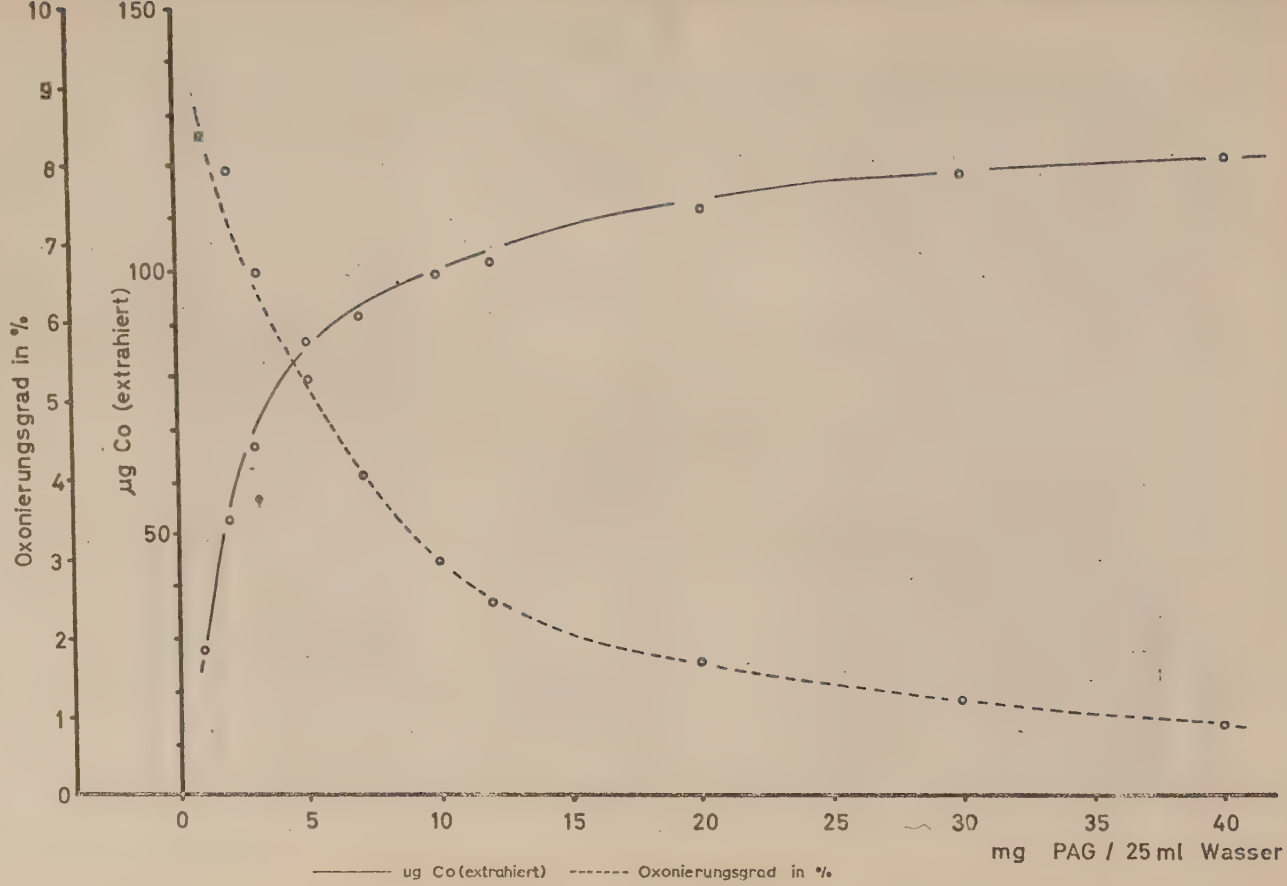

Oxonierungsgrad in %
µg Co (extrahiert)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
50
100
150
0
5
10
15
20
25
30
35
40
mg PAG / 25 ml Wasser
µg Co (extrahiert)
Oxonierungsgrad in %

Abb. 5

getrocknet.

Zum Experiment:

Jeweils etwa 0.5 g der präparierten Substanz wurden eingewogen und in ein Becherglas gegeben. Dann fügte man 25 ml Lösungsmittel hinzu und rührte mit der hier notwendigen Sorgfalt bei niedriger Geschwindigkeit mit dem Magnetrührer ca. 15 min. lang. Die Lösung wurde danach durch Filterwatte filtriert, um sie von den eventuell ungelösten Rückständen abzutrennen. An der schon beschriebenen Meßanordnung brachte man das Filtrat zur Messung. In der nachstehenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 15

PAG-Co-Thio.(g)	Lösungsmittel	I/min(gef)	100%	% gelöst
0.581	Dimethylform.	4304	4310	100
0.527	Eisessig	3900	3910	100
0.527	CCl_4	26	3910	1
0.674	$CHCl_3$	30	4980	1
0.600	CH_2Cl_2	220	4483	5
0.539	H_2O	3820	3990	96

Als vollständige Lösungsmittel zeigten sich lediglich Dimethylformamid und Essigsäure. Auf die dabei gefundenen Impulsraten wurden auch die der restlichen Einwaagen der indizierten Substanz bezogen. Die in diesen beiden Lösungsmitteln gelösten Produkte zeigten im sichtbaren Bereich noch das charakteristische Spektrum eines Co-Thiocyanats. Der Lösungsversuch mit H_2O dagegen bestand eigentlich darin, daß er den PAG-Co-Thiocyanatkom-

plex zerstörte. Während des Kontaktes, den das Wasser in der Zeit des Rührens mit dem Komplex bekommt, sind die Wassermoleküle wieder in der Lage, das Thiocyanat zu verdrängen und allein die Rolle des Koordinationspartners für das Kobaltion zu übernehmen. Entsprechend erschien die wäßrige Lösung bei dieser Kobaltkonzentration farblos bis schwach rötlich gefärbt, da die molare Extinktion des hydratisierten Co-Ions wesentlich geringer ist als die des Thiocyanatkomplexes.

Nicht so sehr in CCl_4, wohl aber in $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 bildeten sich blau gefärbte Suspensionen. Daß keine echten Lösungen vorlagen, zeigte sich nach dem Filtrieren durch Filterwatte. Das Filtrat war völlig farblos, während das ungelöste PAG-Co-Thiocyanat auf der Watte zurückblieb. Die mit den teilweise chlorierten Kohlewasserstoffen behandelten Proben erschienen zwar wieder hochviskos verflüssigt, hatten also die gleiche Erscheinungsform wie vor dem Trocknen beim Ausbilden der Sonderphase, aber wegen der maximalen Oxonierung durch das Co-Thiocyanat reichten die noch übrigen Äthergruppen nicht aus, dem $CHCl_3$ oder dem CH_2Cl_2 hinreichend viele Angriffspunkte zur Verfügung zu stellen, wodurch dann eine vollständige Lösung erst ermöglicht worden wäre.

Die Verflüssigung der festen PAG-Co-Thiocyanatprodukte trat nun interessanterweise auch dann auf, wenn man die Substanz in eine mit $CHCl_3$, CH_2Cl_2 oder H_2O gesättigte Atmosphäre gab. Schon nach kurzer Zeit konnte deutlich wahrgenommen werden, daß die Produkte ihre anfangs feste Erscheinungsform verloren und wieder in den hochviskosen Zustand übergingen, in dem sie beim Präparieren aufgetreten waren. Lediglich die Substanz, die in eine CCl_4 Atmosphäre gebracht worden war, blieb unverändert.

Zum Experiment:

In geöffneten Wägegläschen wurden abgewogene Mengen festen PAG-4000-Co-Thiocyanats und eines reinen PAG-4000 in Exsikkatoren gestellt, die nach mehrmaligem Evakuieren bei Gegenwart von CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 und H_2O mit der jeweiligen Atmosphäre gesättigt waren. In gewissen zeitlichen Abständen wurden die Wägegläschen geschlossen den Exsikkatoren entnommen und gewogen. Es zeigte sich eine steigende Absorption des Lösungsmittels aus der Gasphase an dem PAG-Co-Thiocyanat und dem PAG-4000. Nach etwa 20 Stunden war keine Gewichtszunahme mehr festzustellen. Weil die von Zeit zu Zeit vorgenommenen Zwischenwägungen allein durch den Vorgang des Entnehmens aus dem Exsikkator mit einer großen Ungenauigkeit behaftet waren und sie sich bis auf die dennoch zu messende stetige Gewichtszunahme durch nichts Charakteristisches auszeichneten, soll hier von einer Aufführung der Zeitabhängigkeit der Absorption abgesehen werden. Es sind in der nachstehenden Tabelle 16 lediglich die maximal absorbierten Mengen an Lösungsmittel pro 100 mg Substanz angegeben, wie sie nach 20 Stunden gefunden worden sind und zum Vergleich dazu die Mengen Lösungsmittel, die man theoretisch pro 100 mg Substanz hätte finden müssen, wenn pro freier Äthergruppe 1 Molekül des jeweiligen Lösungsmittels aufgenommen worden wäre.

Bei der Angabe über die theoretisch maximal aufzunehmende Menge am Lösungsmittel wird davon ausgegangen, daß nach dem schon auf Seite 28 mitgeteiltem Befund 100 mg PAG-4000-Co-Thiocyanat 73.3 mg PAG-4000 enthalten und die darin vorhandenen Äthergruppen zu 11% durch die komplexe Übergangsmetallsäure belegt sind. Für den Rest ergeben sich die in der Tabelle 16 aufgeführten möglichen maximalen Belegungen an jeweiligem Lösungs-

mittel in mg.

Tabelle 16

PAG-Co-Thio. eingew. in mg	Lösungsmittel	theor.Aufnah. in mg/100 mg Substanz	gef.Aufnah. in mg/100 mg Substanz
205	CCl_4	-	5.4
213	$CHCl_3$	173.0	210.0
205	CH_2Cl_2	55.0	125.0
215	H_2O	13.2	35.0
PAG-4000 in mg			
220	CCl_4	-	7.8
217	$CHCl_3$	266.0	280.0
210	CH_2Cl_2	84.5	170.0
221	H_2O	20.1	47.5

Die Resultate zeigen, daß stets mehr Lösungsmittel absorbiert wurde, als theoretisch zulässig wäre. Die Erscheinung wird darauf zurückzuführen sein, daß absorbierte Lösungsmittelmoleküle in beschränktem Maße noch zu weiterer Aufnahme gleicher Moleküle aus der Gasphase neigen oder schon von Anfang an als Dimere absorbiert werden. Exaktere Informationen waren an Hand dieses Versuchs nicht zu erlangen.

V) UNTERSUCHUNGEN DER WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN PAG UND EXTRAKTIONSMITTEL MIT HILFE DER IR-SPEKTROSKOPIE UND DER KERNMAGNETISCHEN RESONANZ.

a) Der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die im IR-Bereich auftretende C-O-C-Schwingung des PAG's

Die Untersuchungen unter Anwendung der IR-Spektroskopie wurden mit dem Ziel durchgeführt, erstens die Wechselwirkung zwischen PAG und Extraktionsmittel zu beobachten, zweitens Unterschiede zwischen Sonderphasen und organischen Phasen festzustellen und drittens die charakteristische C-N-Schwingung des SCN mit anderen Thiocyanaten zu vergleichen.

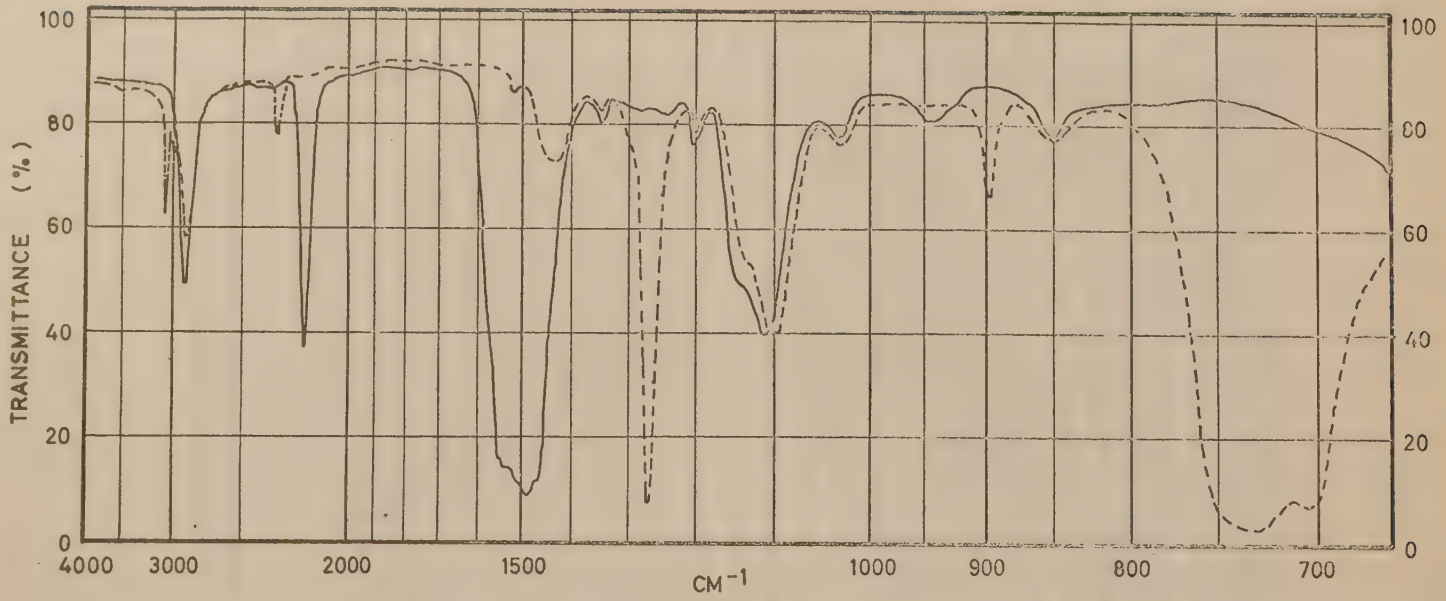
1) PAG ist schon von den Autoren DAVISON[13], MIYAZWA[15] und MIYAKE[14] IR-spektroskopisch eingehend studiert worden. Die auftretenden Banden konnten eindeutig zugeordnet werden. In dem Bereich der hier vorzunehmenden Untersuchungen war lediglich interessant, auf welche Weise oder ob überhaupt teilweise oder vollständig chlorierte Kohlenwasserstoffe auf die bei 1120 cm^{-1} auftretende C-O-C stretching Schwingung des PAG beim Mischen der beiden Komponenten einwirken. Erwartet wurde eine mehr oder weniger starke Behinderung dieser Schwingung auf Grund einer schon von ZIEGLER[1] angenommenen Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wasserstoff des Methylenchlorids und dem Äthersauerstoff des PAG. Im Vergleich dazu sollte eine Lösung von PAG in CCl_4 und CS_2 keine Beeinflussung zeigen.

Zum Experiment:

Die Lösungen wurden in NaCl-Küvetten mit einer Schicht-

dicke von 0.02 mm an einem Perkin Elmer Spektrographen(Infracord) im NaCl-Bereich gemessen. Als Lösungsmittel wurden pa. Produkte an CS_2, CCl_4, CH_2Cl_2 und CH_2Br_2 verwandt. Besser als festes PAG eignete sich der flüssige Tetraäthylenglykoldimethyläther für diese Untersuchungen, weil sich Volumina schneller und genauer einmessen lassen als gewogene Proben. Zur Probe vorgenommene Vergleichsmessungen von TAG und PAG zeigten, daß sich alle Erscheinungen genau übertragen lassen. Um eventuelle Ungenauigkeiten beim Einlegen des Blattes oder bei der Einstellung des Nullpunktes auszuschalten, wurden einige Spektren, wie aus den betreffenden Abbildungen ersichtlich, auf einem Blatt aufgenommen. Jeweils 0.5 ml TAG wurden mit CS_2, CCl_4, CH_2Cl_2 und CH_2Br_2 auf 5 ml aufgefüllt und dann zur Messung gebracht. Die Spektren sind in den Abb. 6, 7 und 8 wiedergegeben.

Beobachtet man zunächst die Banden der C-O-C-Schwingung bei 1120 cm^{-1}, so läßt sich im Gegensatz zu früheren Vermutungen hier keine Verringerung der Extinktion oder gar Auslöschung erkennen. Dagegen weist die Bande bei Gegenwart von CH_2Cl_2 und CH_2Br_2 eine deutliche Verschiebung um 20 cm^{-1} nach 1100 cm^{-1} auf. In dieser Verschiebung deutet sich eine Störung der normalen C-O-C-stretching Schwingung an, die wahrscheinlich durch eine Verlängerung der C-O Abstände hervorgerufen wird. Interessant ist dann weiter die Beobachtung der CH_2-rocking Schwingungen bei 947 cm^{-1} und 853 cm^{-1}. MIYAKE[14]) ist der Ansicht, daß die bei 947 cm^{-1} auftretende Bande einer gauche, die bei 853 cm^{-1} einer trans Konfiguration zuzuordnen sei. Er bemerkt weiter, daß im koordinierten Zustand die Schwingung in gauche Stellung stark beeinflußt und ausgelöscht wird, während die trans Schwingung


100
80
60
40
20
0
TRANSMITTANCE (%)
4000
3000
2000
1500
1000
900
800
700
CM⁻¹
0.5 ml TAG in CS2 (5 ml)
0.5 ml TAG in CH2Cl2 (5 ml)

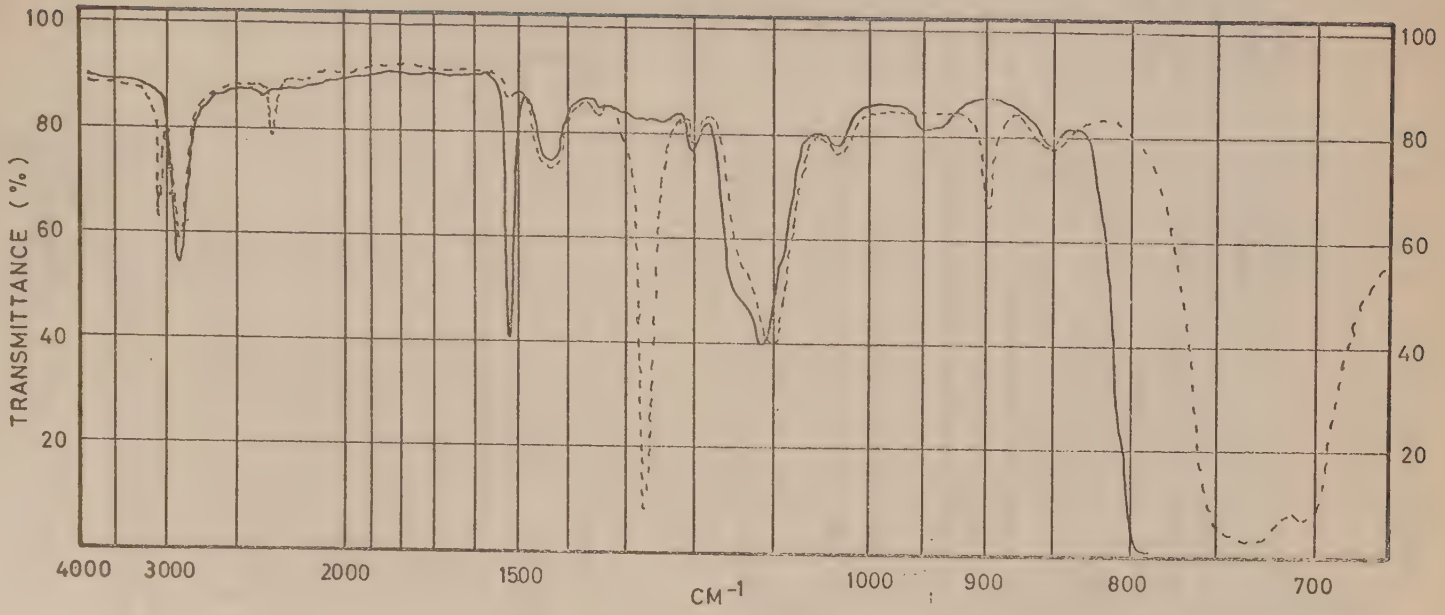

100
80
60
40
20
TRANSMITTANCE (%)
4000
3000
2000
1500
1000
900
800
700
CM-1
0.5 ml TAG in CCl4 (5 ml)
0.5 ml TAG in CH2Cl2 (5 ml)

Abb. 7

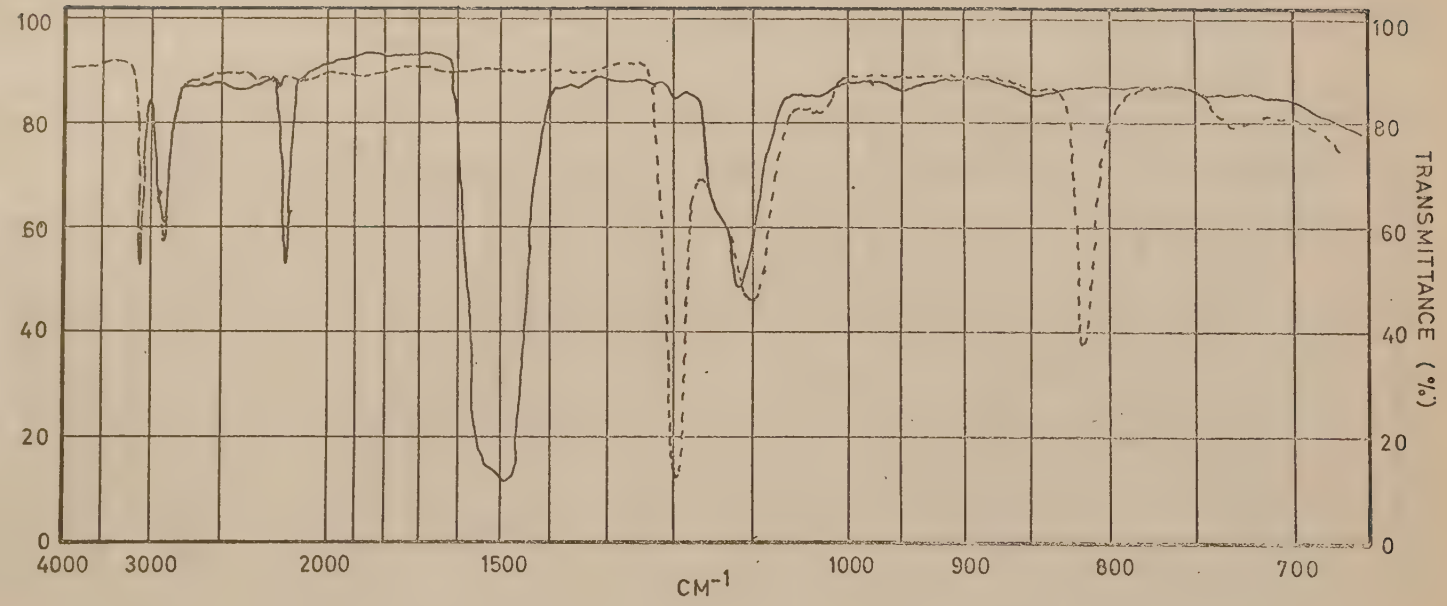

100
80
60
40
20
0
4000
3000
2000
1500
1000
900
800
700
CM-1
TRANSMITTANCE (%)
0,5 ml TAG in CS2 (5 ml)
0,5 ml TAG in CH2Br2 (5 ml)

Abb. 8

bleibt. Tatsächlich ließ sich auch bei den hier vorgenommenen Untersuchungen dieser Effekt bestätigen. Deutlich ist an den Spektren, die bei in CH_2Cl_2 und CH_2Br_2 gelöstem TAG vorgenommen worden sind, das Verschwinden der Bande bei 947 cm^{-1} zu erkennen, wenn auch einschränkend gesagt werden muß, daß bei höheren Konzentrationen an TAG diese Bande, zwar mit geringerer Intensität, doch sichtbar wieder hervortritt. Die Ursache ist darin zu suchen, daß durch die Anlagerung von CH_2Cl_2 an PAG oder TAG das ursprünglich vorhandene Verhältnis von trans und gauche Konfigurationen aus sterischen Gründen zugunsten der trans Konfiguration der CH_2-Gruppen verändert wird. Die charakteristischen CH-Banden der halogenierten Kohlenwasserstoffe zeigen bei Anwesenheit von TAG keine Abweichungen vom normalen Spektrum. Das erklärt sich durch den sehr großen Überschuß an Lösungsmittel, von dem nur ein Bruchteil die angedeutete Wasserstoffbrückenbindung mit dem TAG ausbildet und daher im Spektrum nicht auszumachen ist.

2) In den Abb. 9a,9b,10a und 10b sind vier jeweils näher bezeichnete IR-Spektren von PAG-Co-Thiocyanaten aufgeführt. Abb. 9a gibt ein Spektrum der extrahierten organischen Phase bei kapillarer Schichtdicke wieder. Auffallend ist besonders die charakteristische CH-Bande des CH_2Cl_2 bei 1265 cm^{-1}, die hier stark hervortritt. Die C-O-C-Schwingung des PAG ist wie erwartet nach 1100 cm^{-1} verschoben und die bei 950 cm^{-1} liegende CH_2-rocking Schwingung läßt sich im Gegensatz zu der noch schwach ausgebildeten bei 845 cm^{-1} nicht mehr feststellen. Weiterhin tritt bei 2090 cm^{-1} die C-N Schwingung des Thiocyanats auf, und im Bereich von 3000 bis 3200 cm^{-1} liegen noch Banden des PAG und CH_2Cl_2. Wasser, das bei

3500 cm^{-1} zu sehen sein sollte, ist nicht zu beobachten. Vergleicht man damit eine ebenfalls kapillar aufgetragene noch flüssige Sonderphase, die unter den Bedingungen der Extraktion gewonnen worden ist, so fällt zunächst einmal die sehr starke Verminderung der CH-Absorption des CH_2Cl_2 bei 1265 cm^{-1} auf, was auf die nur noch geringe Konzentration an CH_2Cl_2 zurückzuführen ist. Die Ätherschwingung bei 1100 cm^{-1} ist verbreitert und auch die CH_2-rocking Schwingung bei 945 cm^{-1} ist wieder deutlich durchgebrochen. Beide Erscheinungen haben ihren Grund wohl in der stark herabgesetzten Wechselwirkung zwischen PAG und CH_2Cl_2. Wichtig ist das Erscheinen von NH_4^+-Banden bei 1400 cm^{-1} und 3150 cm^{-1}, was eindeutig auf die Anwesenheit von noch überschüssigem Thiocyanat schließen läßt. Dadurch finden auch die höheren Thiocyanatbefunde bei der Analyse noch flüssiger Sonderphasen ihre Bestätigung, wenn man ihnen nicht hinreichend Zeit ließ, sich vollständig von der wäßrigen Phase zu scheiden. Die hier zur Messung gebrachte Probe war demnach zu früh entnommen worden. Die Vermutung, die sich hier einflechten läßt, daß bei höheren pH-Werten auch PAG-Ammonium-Co-Thiocyanate gebildet und extrahiert werden, konnte sich nicht bestätigen lassen.Die zum Zweck der Aufklärung durchgeführten NH_3-Analysen schwankten zwischen null und wenigen Prozenten und waren unter gegebenen Bedingungen nicht reproduzierbar. IR-spektroskopisch hätte sich im Fall einer solchen Komplexbildung eine Veränderung der NH_4^+-Bande nachweisen lassen müssen, aber die gefundene Lage der Bande war die des NH_4SCN. Nach dem Abfiltrieren und Waschen der Sonderphasen war dann auch der qualitative Nachweis auf NH_4^+ negativ. Ein Argument, das gegen die Ausbildung von PAG-Ammonium-Co-Thiocyanaten spricht, ist die Tat-

Durchlässigkeit (%)
Organische Phase

Abb. 9a

Durchlässigkeit (%)
Sonderphase (flüssig)

Abb. 9b

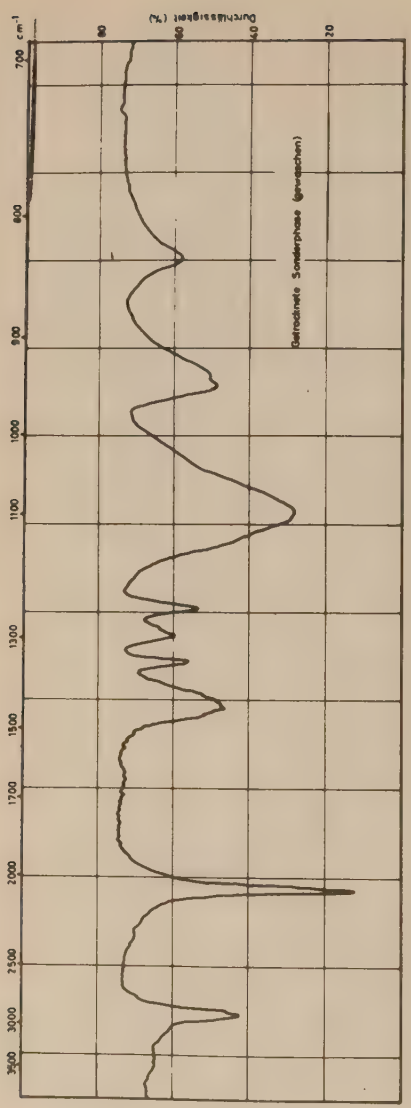


Abb. 10a

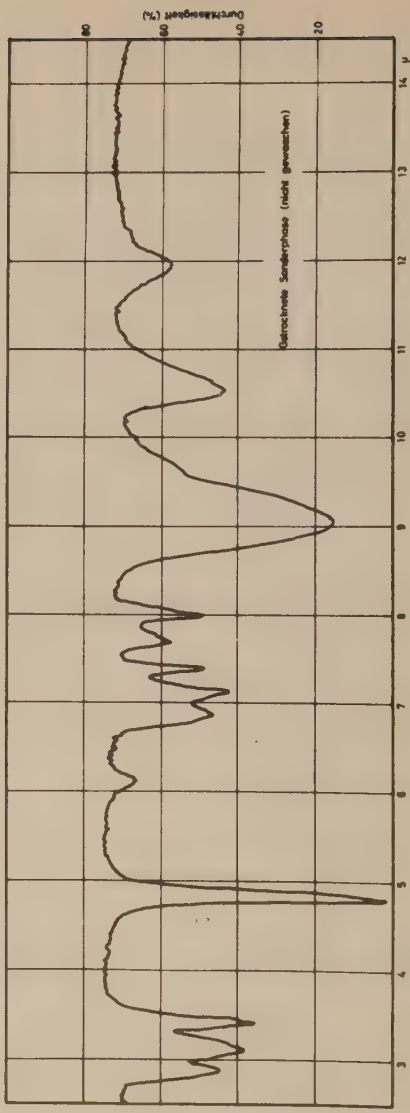


Abb. 10b

sache,daß die Extraktion von Co-Thiocyanat unter Ver - wendung von KSCN ebenso gut verläuft,wodurch die An - nahme gestützt wird,daß eine Verbindung der komplexen Übergangsmetallsäure vom Typ $H_4[Co(SCN)_6]$ mit dem PAG gebildet wird. Um mit der Beschreibung des IR-Spektrums der flüssigen Sonderphase fortzufahren,sei schließlich noch auf den bei 3500 cm^{-1} angezeigten Wassergehalt hingewiesen. Waren die Sonderphasen ohne anschließende Extraktion lediglich in wäßriger Lösung dargestellt worden,so zeigte eine IR-Aufnahme des noch flüssigen Zustandes natürlich keine dem CH_2Cl_2 zuzuschreibenden Banden, dafür aber eine wesentlich stärker ausgeprägte Wasserbande. Im übrigen sei hier noch,was die Darstellung der Sonderphase in den Medien Wasser oder Wasser-Methylenchlorid betrifft,bemerkt,daß es keinen Einfluß auf die äußere Erscheinung,auf die maximale Oxonierung, auf das Verhältnis Co:SCN und auf die im IR-Spektrum zu beobachtenden PAG-Banden hat, ob die noch freien Äthersauerstoffplätze nun durch H_2O- oder CH_2Cl_2-Moleküle oder durch ein Gemisch der beiden besetzt sind.Höchstens bei der Viskosität zeigen sich einige Unterschiede,die bei den unter den Bedingungen der Extraktion gewonnenen Produkten etwas geringer zu sein scheint. In der Abb.10a und10b sind die Spektren einer gewaschenen und einer nicht gewaschenen getrockneten Sonderphase wiedergegeben. Es ist zu ersehen, daß sich nach dem sorgfältigen Waschen beim Präparieren einer Sonderphase im IR - Spektrum bei den entsprechenden Wellenzahlen keine Banden vom CH_2Cl_2,Ammonium und Wasser mehr nachweisen lassen.

3) Es soll nun noch kurz auf die bei 2090 cm^{-1} auftretende C-N-stretching Schwingung des Thiocyanats eingegangen werden. Zur Interpretation dieser Bande bei

koordinativ gebundenen Thiocyanaten haben in den letzten Jahren besonders Schütte [17] und Chatt[18] größere Beiträge geleistet. Die Ergebnisse ihrer Untersuchungen lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß einmal ein freies Tiocyanation mit seiner Bande bei 2060 cm^{-1} einzuordnen ist. Zum anderen wird darauf hingewiesen, daß ein brückenbildendes Thiocyanat zwischen 2150 und 2180 cm^{-1} absorbiert, während die Bande des endständig koordinierten Thiocyanats bei 2095 - 2120 cm^{-1} liegt. In dem hier vorliegendem Spektrum (Abb. 9a,b, 10a,b) findet sich die Absorption des Thiocyanats in Form einer schmalen Bande bei 2090 cm^{-1}. Ein zum Vergleich aufgenommenes Ammoniumthiocyanat, in KBr gepreßt, zeigte die entsprechende Bande bei 2040 cm^{-1}. Aus diesen Befunden läßt sich entnehmen, daß es sich bei den hier vorliegenden PAG-Co-Thiocyanaten um endständig koordinierte und nicht um polynucleare Thiocyanatkomplexe handelt. Das Auftreten einer relativ schmalen Thiocyanatbande ist charakteristisch für Komplexe mit organischen Gegenionen, weil ihre effektive positive Ladung relativ gering oder über einen größeren Bereich verstreut ist und diese Gegenionen daher nicht die Tendenz zeigen, ihrerseits mit dem Thiocyanat in Wechselwirkung zu treten. Diese Beobachtung läßt sich machen, wenn schwere Ionen wie Ag^{+} und Hg^{2+} als Gegenionen auftreten, und deutet sich in einer Verbreiterung oder sogar Aufspaltung der Thiocyanatbande an.

b) Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen PAG und Lösungsmittel unter Anwendung der kernmagnetischen Resonanz

Die bei den IR-spektroskopischen Untersuchungen nach-

gewiesene Wechselwirkung zwischen den teilweise halogenierten Kohlewasserstoffen und PAG mußte sich auf die beobachtbare Verschiebung der C-O-C- Schwingung bei 1100cm^{-1} beschränken. Obwohl bekannt ist, daß der Wasserstoff einer CH-Gruppe, wenn er durch ein Halogen aktiviert ist, saure Eigenschaften haben und Wasserstoffbrücken ausbilden kann, war es nicht möglich, IR-spektroskopisch eine Veränderung der dem Methylenchlorid zugehörenden CH-Schwingung festzustellen. Das war natürlich im wesentlichen auf die dort vorliegenden Konzentrationsbedingungen zurückzuführen, bei denen PAG in einem großen Überschuß von Methylenchlorid gelöst worden war, und deswegen der größte Teil des Lösungsmittels gar nicht mit dem PAG in Reaktion trat. Die Protonenresonanz eröffnet nun weitere und genauere Möglichkeiten, Veränderungen am Proton bei Zugabe von Donatoren zu messen. KORNICK und SCHNEIDER[19] veröffentlichten Untersuchungen über die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz. Sie wandten die Methode auf das System Chloroform-Diäthyläther und Chloroform-Aceton u.a. an und verfuhren so, daß sie Chloroform in verschiedenen Verdünnungsstufen mit den Donatoren zur Messung brachten. Dabei beobachteten sie mehr oder weniger starke Protonenresonanzshifts nach niederem magnetischen Feld, wenn man zu höheren Verdünnungsstufen gelangte. Die Verschiebung der Protonenresonanz wird auf eine Veränderung der Elektronendichte am Kern zurückgeführt. Diese Elektronendichte oder, anders ausgedrückt, die diamagnetische Abschirmung am Kern ist bei einem Wasserstoffatom, das an einer Brückenbindung mitwirkt, herabgesetzt gegenüber einem sonst gleichgebundenen, aber nicht in einer Brückenbindung befindlichen Wasserstoffatom. Geht man nun andererseits

von der Annahme aus, daß reines Methylenchlorid nicht monomer sondern assoziiert vorliegt, was auch nur über eine Art Wasserstoffbrückenbindung geschehen kann, dann wäre zu erwarten, daß bei einer Verdünnung des Methylenchlorids in einem für diesen Fall relativ inerten Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff ein shift in umgekehrter Richtung, also zu höherem magnetischen Feld, beobachtet werden müsse. Das erklärt sich durch die Dissoziation oder Entassoziierung des zunächst assoziierten Methylenchlorids, was zur Folge hat, daß sich der Abstand der CH- Bindung verringert und die Elektronendichte am Kern vergrößert. Die Aufgabe bestand nun demnach darin, die Verschiebungen der Protonenresonanz an Hand von verschiedenen Verdünnungsstufen des CH_2Cl_2 in TAG und CCl_4 zu messen.

Zum Experiment:

Die Messungen wurden an einem Varian 60 NMR-Spektrographen bei einem den Lösungen zugegebenen inneren Standard von Trimethylsilan durchgeführt. Das Mischungsverhältnis von CH_2Cl_2 in CCl_4 einerseits und TAG andererseits wurde durch Zusammengeben von Molmengen der betreffenden Komponenten hergestellt. Die Zahlenwerte an der Abszisse der Abb.11 stellen also den Molenbruch des CH_2Cl_2 in CCl_4 bzw. TAG dar.
Aus der Abb. 11 ist zu entnehmen, daß der erwartete Effekt eingetreten ist. Extrapoliert auf den Abszissenwert =0 ergibt sich für das CH_2Cl_2 ein negativer Protonenresonanzshift von 14 Hz bei der Auflösung in TAG und ein positiver von 4 Hz bei der Mischung mit CCl_4. Bei der Angabe der Verschiebung geht man allgemein von den auf 0 extrapolierten Werten aus, was in diesem Fall einen shift von 18 Hz ergeben würde. Das ist aber etwa die

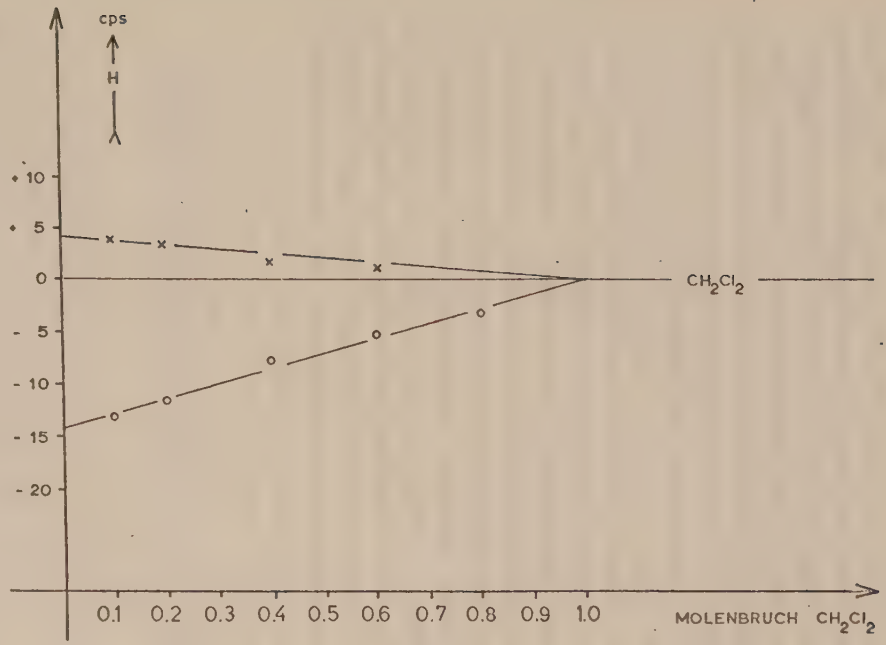


Abb. 11

NMR- shift in Hz bei Verdünnung von CH_2Cl_2 in CCl_4 x—x—x und TAG o—o—o

Größenordnung, wie sie bei ähnlich gelagerten Systemen gefunden und als Wasserstoffbrückenbindung interpretiert wurde.[19)]

Nicht so eindeutig, aber immerhin bemerkbar und interessant, ist der Einfluß der Verdünnung auf die Protonenresonanzfrequenzen der CH_3- und der CH_2-Gruppen des TAG. Es liegt ja die Vermutung nahe, daß sich bei einer Beteiligung des benachbarten Sauerstoffs an einer Brückenbindung als Donator auch die Elektronendichte an den Protonen der TAG-Kohlenstoffkette ändern. Tatsächlich ließ sich eine, wenn auch geringfügige, Verschiebung von 2.5 Hz nach niederem magnetischem Feld bei großer Verdünnung des TAG in CH_2Cl_2 sowohl am endständigen CH_3- als auch am CH_2- messen. Ist auch unter den hier vorliegenden apparativen Bedingungen diese Beobachtung nur sehr kritisch zu bewerten, so liegt doch aus den oben gemachten Erwägungen nahe, daß diese Verschiebung eine reale Größe ist. Der bei einer Brückenbindung mitwirkende Sauerstoff hat einen erhöhten Bedarf an Elektronen und verringert dadurch die Elektronendichte seiner benachbarten Gruppen, was genau den beobachteten Effekt zur Folge hat.

VI) UNTERSUCHUNGEN ZUR STUFENWEISEN KOMPLEXBILDUNG DES KOBALTTHIOCYANATS IN TAG BEI BEOBACHTUNG DER SPEKTREN IM BEREICH VON 800 - 425 mμ .

Es war bisher auf Grund der Analyse der organischen Phase festgestellt worden, daß es sich bei den unter den hier angewandten Bedingungen extrahierten Co-Thiocyanatkomplexen um 6-fach koordinierte Thiocyanatkomplexe handelt. An der Charakterisierung des Co-Thiocyanats haben sich schon zahlreiche Autoren versucht.

Immer drehte es sich um die Frage, ob dem Kobalt in einem Thiocyanatsystem eine tetraedrische oder eine oktaedrische Thiocyanatkoordination zuzuordnen sei. Dabei schienen die Untersuchungen der Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich eine geeignete Methode zu sein, dieser Frage zu einer Klärung zu verhelfen, da die chromophore Gruppierung Co-SCN bei steigender Koordinierung charakteristische Veränderungen aufweist. Zu nennen sind hier die Arbeiten von KISS[20], BABKO[21], WEST[22], PROLL[23] und FINE[24]. Die Verfasser dieser Arbeiten führten ihre Untersuchungen in nichtwäßrigen oder nur zum Teil wäßrigen Medien wie z.B. Essigsäure, Aceton oder Aceton-Wassergemischen durch. Schließlich muß hier auch noch SPECKER[10] erwähnt werden, der die Spektren der Co-Thiocyanate in Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon beobachtet hat. Entschieden sich die Autoren auch zum Teil für die tetraedrische, zum Teil für die oktaedrische Konfiguration, so war doch eines gemeinsam, daß sie nämlich in Medien arbeiteten, in denen der Co-Thiocyanatkomplex noch einer mehr oder weniger starken Dissoziation unterlag. Das hatte natürlich immer zur Folge, daß man erst bei relativ großen Überschüssen an Thiocyanat ein charakteristisches Spektrum erhielt, das sich bei weiterer Zugabe von Thiocyanat nicht mehr veränderte. SPECKER[10] mußte zum Beispiel in TBP einen 90-fachen Überschuß an Thiocyanat aufwenden, um das Spektrum eines Tetrathiocyanatocobaltats zu bekommen. Ähnlich lagen die Fälle bei Anwendung von Cyclohexanon und Isobutylmethylketon als Lösungsmittel. Analog der Annahme, daß sich die Komplexe stufenweise bilden, hat man die Spektren, die sich bei steigender Zugabe von Thiocyanat gebildet und eine Verschiebung des Maximums von 510 mμ nach 622 mμ un-

ter gleichzeitiger Zunahme der Extinktion aufgewiesen haben, den verschiedenen Zwischenstufen des Co-Thiocyanats zugeordnet.

Wenn eben gesagt worden ist, daß in den besprochenen Medien der Komplex noch einer beträchtlichen Dissoziation unterliegt, so trifft das vielleicht nicht den wahren Sachverhalt. Richtiger ist ja eigentlich, davon auszugehen, daß das Co-Ion im wäßrigen Medium 6-fach hydratisiert vorliegt und die Bildung des Thiocyanatkomplexes auf dem Vorgang der Substitition dieser koordinierten H_2O-Moleküle beruht. Nach welchem Mechanismus das geschieht, soll in diesem Rahmen nicht diskutiert werden. Daß diese Substitution in wäßriger Lösung schon wegen des großen Überschusses an Wasser aus Gleichgewichtsgründen sehr schwierig ist, beweist die Tatsache, daß Thiocyanatkomplexe des Kobalts in Wasser erst bei sehr hohen Überschüssen an Thiocyanat gebildet werden. Dazu kommt natürlich noch die starke Koordinationstendenz der H_2O-Moleküle, die in ihrer hohen DE-Konstante und ihrer günstigen Größe begründet ist. Nun wies schon JOUNG[25)] darauf hin, daß die Fähigkeit eines Lösungsmittels, der Substitution durch einen anderen eingebrachten Liganden förderlich zu sein, umgekehrt proportional zu seiner DE-Konstante ist. Deshalb also,und um das Wasser aus dem Gleichgewicht herauszunehmen, weil damit die Situation zugunsten des eingebrachten Liganden verändert wird, ging man dazu über, in nichtwäßrigen Medien zu arbeiten. Dabei ist natürlich zu beachten, daß diese nichtwäßrigen Lösungsmittelmoleküle nun ihrerseits Koordinationstendenzen zeigen und weiter in Konkurrenz zum Thiocyanat treten. Solange man also Medien wählt, die wegen ihrer Struktur selbst begünstigt sind, die Rolle eines Liganden zu spielen, wird es

schwierig sein, bei der Zugabe eines anderen Liganden, wie z.B. dem Thiocyanat, eindeutige Spezies zu erhalten. Sind bei irgendwelchen Überschüssen an Thiocyanat Spektren zu beobachten, kann man nicht einfach behaupten, hier liege dieses oder jenes n-fach koordinierte Co-Thiocyanat vor.

Nun sind uns bei der Auswahl von Lösungsmitteln Grenzen gesetzt, die durch ihre Lösungsfähigkeit für Kobaltsalze und Ammoniumthiocyanat bestimmt sind. Lösungsmittel ohne jede Koordinationstendenz versagen sich von selbst, als solche angewandt zu werden, da ja gerade darin ihr Vermögen liegt, Salze zu lösen. Es geht also darum, ein Lösungsmittel zu finden, das einmal in der Lage ist, wenn auch nur in geringen Mengen, Kobaltsalze und Ammoniumthiocyanat zu lösen, das zum anderen einer Dehydratisierung des $Co(H_2O)_6^{2+}$-Ions Vorschub leistet, selbst aber keine, relativ zum Thiocyanation, starke Koordinationstendenz aufweist. In dem TAG scheint solch ein Lösungsmittel gegeben zu sein.

Zum Experiment:

Es wurden zwei Lösungen von $Co(NO_3)_2x6H_2O$ und NH_4SCN in TAG hergestellt. Man ging dabei so vor, daß jeweils eine Spatelspitze der beiden Substanzen mit 50 ml TAG intensiv einige Zeit geschüttelt wurden. Dann filtrierte man sorgfältig ab und nahm in den entsprechenden Filtraten eine Bestimmung auf Kobalt und Thiocyanat vor. Es enthielten:

Lösung A: TAG-$Co(NO_3)_2x6H_2O$ = 7.9 mg Co/ml TAG
Lösung B: TAG-NH_4SCN = 10.4 mg SCN/ml TAG

Mit Hilfe einer Mikropipette wurden verschiedene Mischungen hergestellt. Dabei waren 0.08 ml der Lösung A bis auf eine Abweichung von 0.3% 0.06 ml der Lösung B

äquivalent. Diese Volumeneinheiten enthielten 0.632 mg Co und 0.625 mg SCN. Mit TAG wurde jeweils auf 25 ml aufgefüllt und am DK 2-Spektralphotometer das Absorptionsspektrum aufgenommen. In der folgenden Tabelle 17 sind die molaren Mischungen aufgeführt. Dazu die aus den Messungen berechneten Extinktionskoeffizienten. Sie ergeben sich aus der Division der jeweiligen Extinktion durch die hier vorliegende Konzentration an Kobalt von $0.435 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Die Buchstabenfolge bezieht sich auf die in den Abb. 12 und 13 abgebildeten Absorptionsspektren.

Tabelle 17

	ml Co	c_{Co}	ml SCN	c_{SCN}	Co/SCN	Ext.	ε
A	0.32	$1.74 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	0.036	$2.07 \cdot 10^{1}$
B	0.16	$8.70 \cdot 10^{-4}$	0.12	$8.62 \cdot 10^{-4}$	1:1	0.051	$5.85 \cdot 10^{1}$
C	0.16	$8.70 \cdot 10^{-4}$	0.24	$1.72 \cdot 10^{-3}$	1:2	0.342	$3.94 \cdot 10^{2}$
D	0.08	$4.35 \cdot 10^{-4}$	0.18	$1.29 \cdot 10^{-3}$	1:3	0.342	$7.87 \cdot 10^{2}$
E	0.08	$4.35 \cdot 10^{-4}$	0.24	$1.72 \cdot 10^{-3}$	1:4	0.720	$1.65 \cdot 10^{3}$
F	0.08	$4.35 \cdot 10^{-4}$	0.30	$2.16 \cdot 10^{-3}$	1:5	0.742	$1.71 \cdot 10^{3}$
G	0.08	$4.35 \cdot 10^{-4}$	0.36	$2.57 \cdot 10^{-3}$	1:6	0.780	$1.80 \cdot 10^{3}$

Die hier bei steigender Ligandenkonzentration auftretenden Absorptionsspektren unterscheiden sich beträchtlich von denen bei SPECKER[10] wiedergegebenen, die in TBP aufgenommen worden sind. Auffallend ist vor allen Dingen, daß bei den niederen Stufen der Komplexbildung keine so starke Verschiebung des Maximums bis nach 650 mμ nachzuweisen ist.

Es könnte natürlich auch hier das Argument gelten, daß die Absorptionskurve, die bei einem Verhältnis Co:SCN

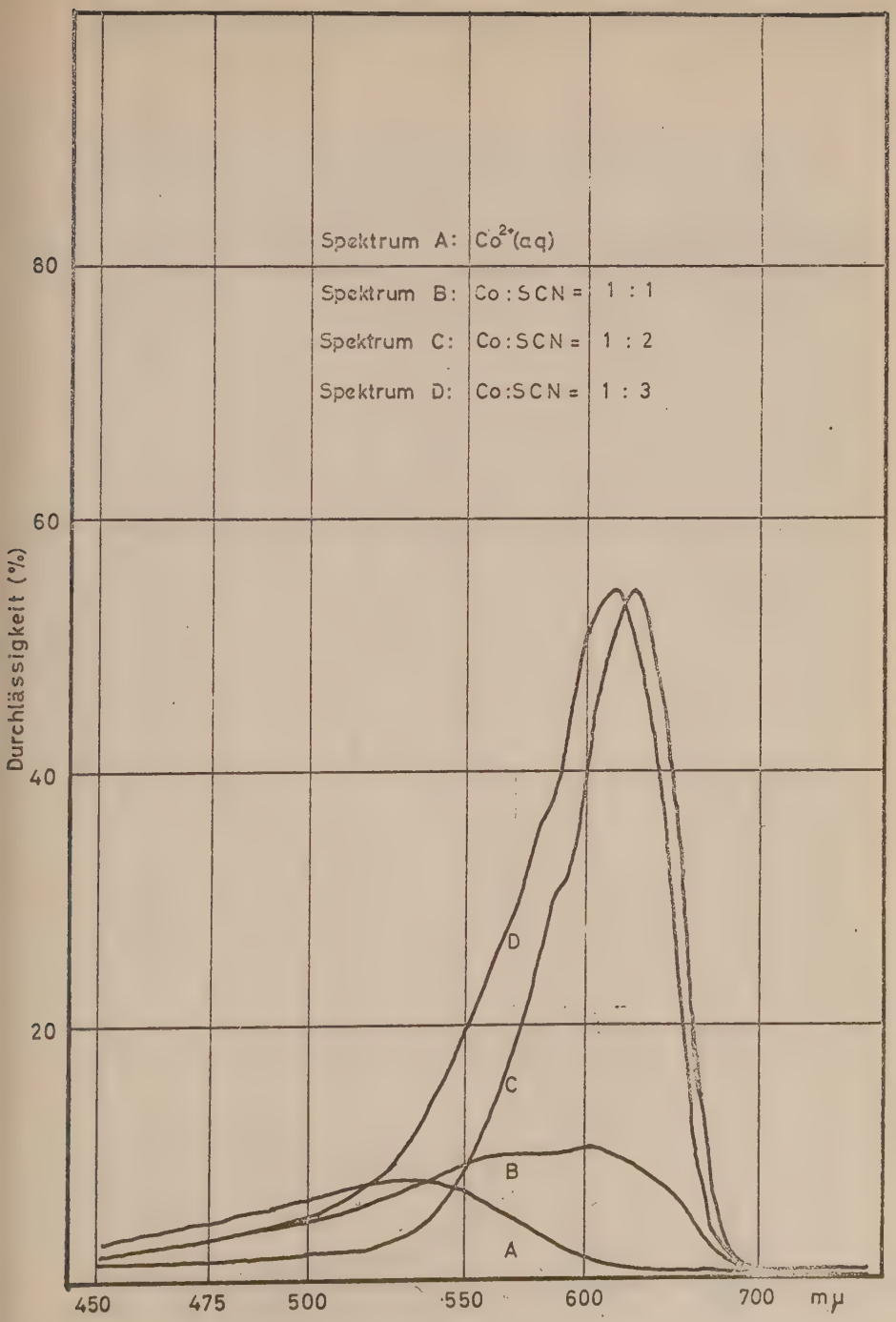

Spektrum A: $Co^{2+}(aq)$
Spektrum B: Co : SCN = 1 : 1
Spektrum C: Co : SCN = 1 : 2
Spektrum D: Co : SCN = 1 : 3
80
60
40
20
Durchlässigkeit (%)
D
C
B
A
450
475
500
550
600
700
mμ

Abb. 12a

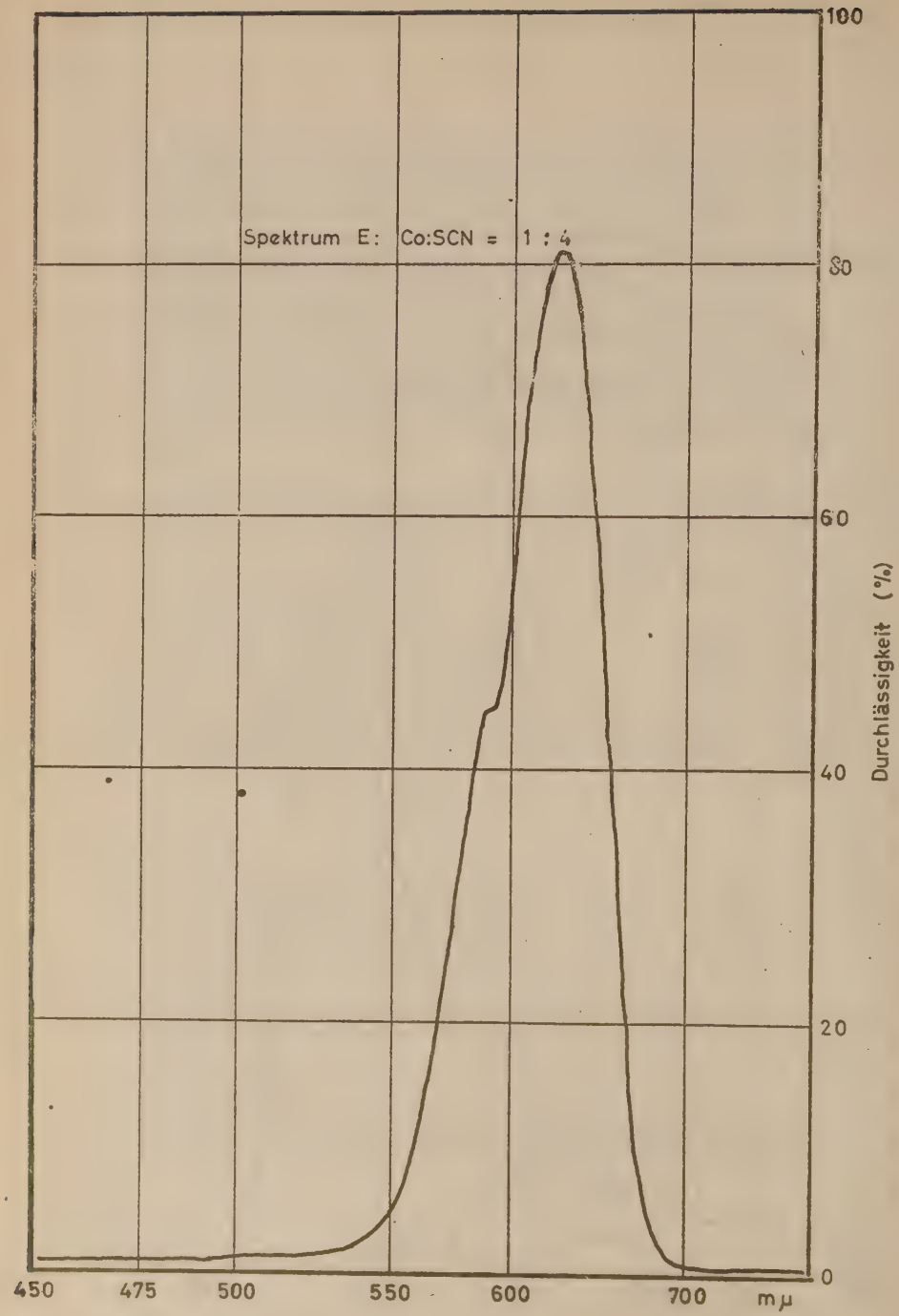

Spektrum E: Co:SCN = 1 : 4
100
80
60
40
20
0
Durchlässigkeit (%)
450
475
500
550
600
700
mμ

Abb. 12 b

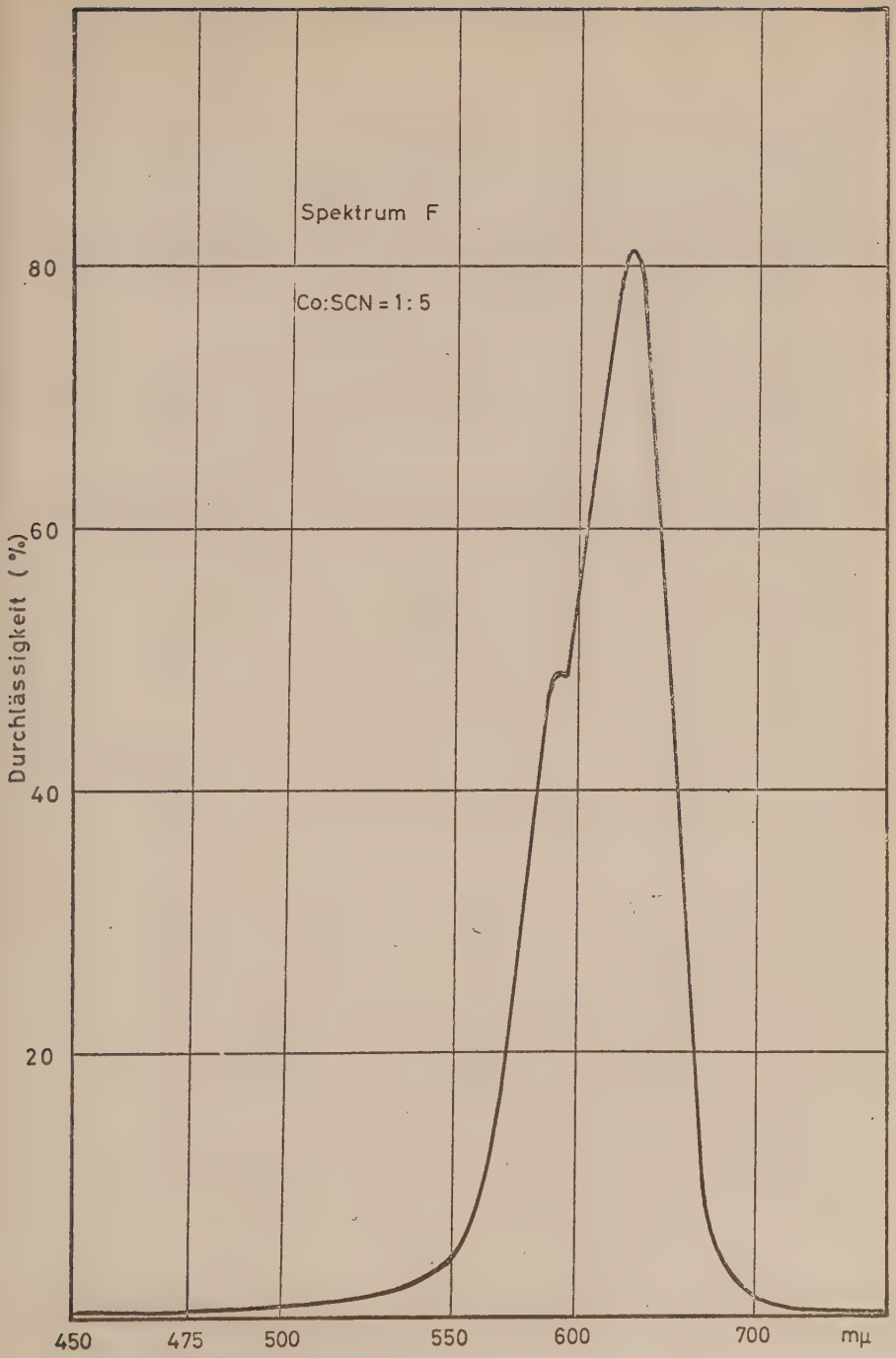

Spektrum F
Co:SCN = 1: 5
80
60
40
20
Durchlässigkeit (%)
450
475
500
550
600
700
mμ

Abb 13a

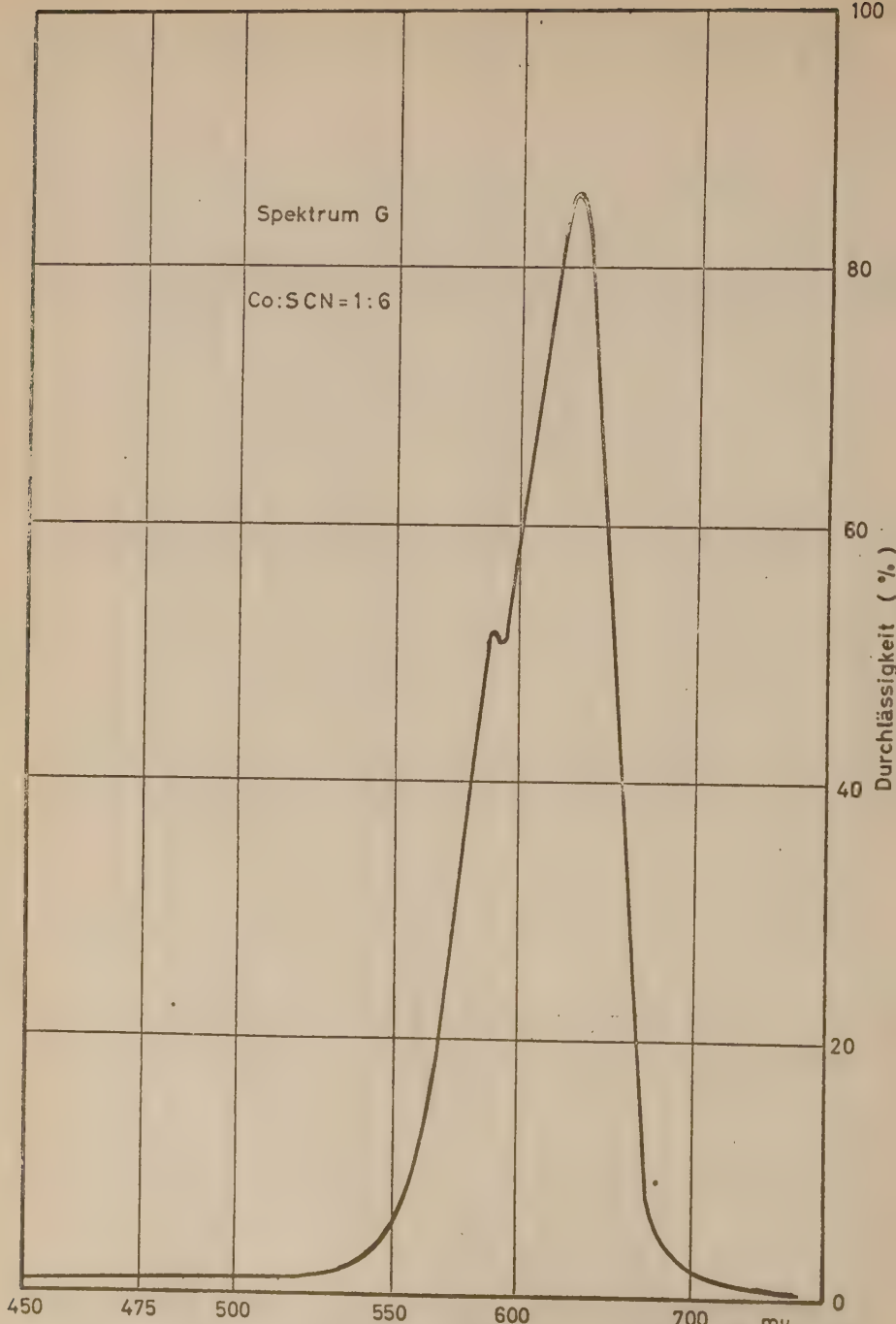

Spektrum G
Co:SCN=1:6
100
80
60
40
20
0
Durchlässigkeit (%)
450
475
500
550
600
700
mμ

Abb 13 b

wie 1:3 auftritt, nicht eindeutig einem $Co(SCN)_3^{-1}$ zuzuordnen sei, weil auch hier noch Mischungen der untereinander im Gleichgewicht stehenden Komplexstufen vorliegen könnten. Es scheint jedoch die Annahme berechtigt zu sein, daß die Reaktion

$$Co + n\ SCN \rightarrow Co(SCN)_n$$

in TAG mit sehr großen Bildungskonstanten so vollständig nach rechts verläuft, daß der gebildete Komplex tatsächlich dem vorgegebenen Verhältnis entspricht. Wichtig scheint, abgesehen von der Extinktionsvergrößerung, die sich bei steigender Ligandenzahl immer stärker ausprägende Schulter im roten Bereich der Absorptionskurve zu sein. Die Ausprägung der Schulter bei der 6-fachen Koordination unterscheidet sich deutlich von der etwas flacher verlaufenden Schulter bei dem 4-fach koordinierten Komplex. Da gerade diese Schulter auch bei den PAG-Co-Thiocyanatextrakten in CH_2Cl_2 so stark abgesetzt ist, dürfte dies als ein Hinweis betrachtet werden, daß in dem hier untersuchten System ein Hexathiocyanatocobaltat extrahiert wird.

Eine weitere Erhöhung der Thiocyanatkonzentration über das Verhältnis 1:6 hinaus bewirkte keine weiteren Veränderungen des Spektrums. Die Anwesenheit von 1-2 ml Dimethylformamid hatte keinen Einfluß auf die Form der Absorptionskurve, wenn auch bei größeren Mengen ein Effekt zu bemerken ist, der auf eine Rückbildung des Tetrathiocyanatocobaltats hindeutet. Es tritt eine Extinktionsverminderung und eine Abflachung der Schulter ein. Die Ursache liegt natürlich in der für das DMF anzunehmenden stärkeren Koordinationstendenz mit dem Metallion. Die Thiocyanatliganden werden wieder vom Lösungsmittel DMF substituiert und es bilden sich Co-DMF-Thiocyanate, was den beobachteten Effekt zur Folge hat.

VII) METHODEN ZUR BESTIMMUNG DER HETEROGENEN KOMPLEX-BILDUNGSKONSTANTEN

a) Anwendung der ASMUS'schen Geradenmethode zur Bestimmung der maximalen Koordination und der heterogenen Bruttobildungskonstante.

Bisher ist nur durch die Analyse der organischen Phase die Zusammensetzung oder besser die Koordinationszahl des Kobaltthiocyanats unter den hier vorliegenden Bedingungen bestimmt worden. Andere Methoden,die häufig zur Bestimmung dieser Größe angewandt werden,sind die Methode der kontinuierlichen Variation nach JOB[26] oder die molar ratio Methode von YOE und JONES[27]. Sinnvoll lassen sich beide Verfahren jedoch nur dann anwenden, wenn die zur Diskussion stehenden Komplexe in den Medien, in denen ihre Bildung untersucht werden soll, hinreichend stark sind und nicht erst bei verhältnismäßig hoher Ligandenkonzentration auftreten. ASMUS[28] entwickelte nun eine Möglichkeit, die Zusammensetzung auch relativ schwacher Komplexe zu ermitteln, wobei experimentell nicht anders zu verfahren werden braucht als bei der molar ratio Methode. Das heißt, daß man zu einer vorgelegten Zentralionenkonzentration steigende Mengen der Ligandenkomponente gibt und eine der gebildeten Komplexmenge proportionale Größe beobachtet. Diese Größe kann z.B. die Extinktion bei der Entstehung eines gefärbten Komplexes sein. Sollten allerdings bei höheren Komplexen, wie z.B. den Kobaltthiocyanaten, auch die zunächst entstehenden niederen Komplexstufen schon gefärbt sein und damit zur Gesamtextinktion beitragen, so kann auch diese Methode keine verläßlichen Werte mehr liefern. Einen Ausweg bietet die Extraktion. Häufig sind es ja

erst die höheren Komplexstufen, die extrahierbar sind. Setzt man die "Extrahierbarkeit" als beobachtbare Größe ein, dann dürfte sich dieses Verfahren, das ja zunächst für einphasige Systeme entwickelt worden ist, sehr gut für die Bestimmung der Zusammensetzung extrahierbarer Verbindungen bewähren. Auf die Möglichkeit der Anwendung der Asmus'schen Methode in zwei phasigen Systemen haben auch schon SPECKER und WERDING[10,29] hingewiesen.

Will man demnach mit Hilfe dieses Verfahrens Informationen über die Komplexzusammensetzung erhalten, so sind dabei jedoch folgende Voraussetzungen zu beachten:

1) Es darf nur ein Komplex extrahiert werden. Wird ein Gemisch von verschiedenen Komplexstufen in die organische Phase überführt, treten dieselben Fehlmessungen auf, auf die eben schon im Fall von einphasigen Systemen hingewiesen worden ist.

2) Der Komplex darf in der nichtwäßrigen Phase nicht mehr dissoziieren.

3) Der Verteilungskoeffizient der extrahierbaren Komplexstufe sollte größer sein als 10^2, weil sonst die im Extrakt nachgewiesene Menge des Komplexes nur einen Teil dessen wiedergibt, was schon in der wäßrigen Phase vorgebildet vorliegt.

4) Es sollten keine großen Mengen der Ligandenkomponente blind mitextrahiert werden. Es hat sich gezeigt, daß, abhängig von der Zeit des Extraktionsvorganges, überschüssige Mengen des Liganden in der organischen Phase mehr von der Zentralionenkomponente aufnehmen können, als ursprünglich in der wäßrigen Phase komplex koordiniert vorgebildet worden ist. Dadurch wird zu früh das Maximum der Extrahierbarkeit erreicht,

und das Ergebnis entspricht nicht den tatsächlich in der wäßrigen Phase vorliegenden Verhältnissen.

Schenkt man diesen Voraussetzungen die notwendige Beachtung und lassen sich die Einschränkungen auf Grund anderer Untersuchungen vernachlässigen, dann ist gegen die Anwendung der Asmus'schen Methode zur Bestimmung der Komplexzusammensetzung nichts einzuwenden.

Für den hier vorliegenden Fall der PAG-Co-Thiocyanatextraktion in Methylenchlorid lassen sich die aufgeführten Vorbehalte dahingehend beantworten, daß sich, wie bei der Analyse der organischen Phase schon gezeigt worden ist, nur ein 6-fach koordinierter Thiocyanatkomplex extrahieren läßt, was im Folgenden zu bestätigen wäre, daß es weiter sehr unwahrscheinlich ist, daß der Komplex in der organischen Phase dissoziiert, denn wodurch sollte sich der SCN-Ligand substituieren lassen, worauf aber auch schon bei der Behandlung der Spektren des Co-Thiocyanats im sichtbaren Bereich eingegangen worden ist, daß der Verteilungskoeffizient bei $2.4 \cdot 10^2$ liegt und daß schließlich keine überschüssige Ligandenkomponente in die organische Phase überführt wird.

Die mathematische Ableitung, die von ASMUS[28] zunächst für einphasige Systeme durchgeführt worden ist, die aber dann SPECKER und WERDING[29] auch für zweiphasige Systeme entwickelt haben, soll hier nur in ihren Grundzügen skizziert werden. Wie schon erwähnt, geht man experimentell wie bei der molar ratio Methode vor. Trägt man die erhaltenen Daten für die "Extrahierbarkeit" auf der Ordinate gegen die zugefügte Menge der Ligandenkomponente auf der Abszisse auf, so resultiert daraus beim Vorliegen relativ schwacher Komplexe eine S-förmige

Kurve. Unter Berücksichtigung von Größen wie Meßvolumen, Konzentration der beiden Komponenten und der Extinktion, die ein Maß für den bisher nur aus formalen Gründen gebrauchten Ausdruck "Extrahierbarkeit" darstellt, ist eine Gleichung entwickelt worden, die den Verlauf jener S-Kurve beschreibt.

Ausgehend von der Gleichung für eine heterogene Reaktion

$$1) \quad Me_{(aq)} + n\ A_{(aq)} \rightleftharpoons MeA_{n(org)}$$

Me = Zentralion
A = Ligand
n = Koordinationszahl

gilt nach dem Massenwirkungsgesetz

$$2) \quad K_B = \frac{[MeA_n]_{(org)}}{[Me]_{(aq)}[A]^n_{(aq)}}$$

Daraus läßt sich der Ausdruck ableiten:

$$3) \quad E = \frac{\frac{\ddot{a}_o \cdot v_o \cdot \varepsilon}{\bar{V}}}{1 + \frac{V^n}{\bar{K}_B \cdot b_o^n \cdot v^n}}$$

Darin haben die aufgeführten Bezeichnungen folgende

Bedeutung:

E = Extinktion
V = Meßvolumen
a_o = Konzentration der Zentralionenlösung
b_o = Konzentration der Ligandenlösung
v_o = konstant vorgegebenes Volumen der Zentralionenlösung
v = variierendes Volumen der Ligandenlösung
n = Koordinationszahl
K_B = heterogene Komplexbildungskonstante
ε = Extinktionskoeffizient

Für die Extinktion können natürlich auch andere verfügbare Meßgrößen wie z.B. die Impulsrate bei Verwendung von radioaktiv indizierten Lösungen eingesetzt werden. Die Gleichung 3 ist unter der Voraussetzung abgeleitet, daß MeA_n noch sehr klein ist. Diese Voraussetzung ist unabhängig von der Größe der Bildungskonstante K_B erfüllt, solange man sich noch im Bereich kleiner Werte von v befindet. Es nun notwendig, die oben angegebene Gleichung 3 umzuformen zu:

$$4) \qquad \frac{1}{v^n} = \frac{a_o \cdot v_o \cdot b_o^n \cdot \varepsilon \cdot K_B}{V^{n+1}} \cdot \frac{1}{E} - \left(\frac{b_o}{V}\right)^n \cdot K_B$$

Damit erhält man eine Gleichung der allgemeinen Form:

$$5) \qquad y = m \cdot x - N$$

Trägt man dann in einem Koordinatensystem auf der Abszisse die reziproken Werte der Extinktion und auf der Ordinate die reziproken Potenzen von v auf, so wird die Funktion dann durch eine Gerade dargestellt, wenn die Potenz n mit dem in der Reaktionsgleichung

$$Me + n\,A \rightleftharpoons MeA_n$$

auftretenden Koeffizienten n identisch ist.

Zum Experiment:

Die Versuche wurden mit zwei verschiedenen Co-Lösungen durchgeführt. Beide hatten zwar dieselbe Konzentration von 0.305 mg Co/5ml, aber die eine war noch mit Co-60 indiziert und zeigte bei der gegebenen Versuchsanordnung eine Impulsrate von 15 400 I/min/5ml. Es erschien wichtig, gerade die ersten Extraktionswerte möglichst genau zu erfassen, weil in dem Bereich von niedrigem v die Gleichung noch ihre exakteste Gültigkeit besitzt. Und in diesem Bereich liefert die Messung mit indizierten Lösungen verläßlichere Werte als die Messung der optischen Dichte. In kleine Bechergläser, die mit einer 25 ml Strichmarke versehen waren, wurden jeweils 5 ml der Co-Lösungen vorgegeben. Dazu fügte man 2 ml einer 20%-igen PAG-4000-Lösung, dann steigende Mengen einer NH_4SCN-Lösung, die 113.2 mg SCN'/ml enthielt, füllte auf 25 ml auf und stellte schließlich mit wenigen Tropfen 2n HNO_3 oder 2n NaOH einen pH-Wert von etwa 4 ein. Die Lösungen wurden in einen Schütteltrichter überführt, 1 Minute mit 25 ml CH_2Cl_2 geschüttelt, und nachdem sich die Phasen nach wenigen Minuten vollständig getrennt hatten, ließ man zur Messung der Extinktion die organischen Phasen in 25 ml Meßkolben ab. Zur Messung der indizierten Lösungen wurden die unteren Phasen in ein Meßglas gegeben und stets bei gleicher Füllstandhöhe an der schon auf Seite 12 beschriebenen Meßanordnung zur Messung gebracht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 18 zusammengefaßt.

Tabelle 18

v(ml)	Extinktion	I/min(org)	I/min(aq)
1	-	-	15 380
3	-	51	15 353
4	0.005	103	15 302
5	0.007	140	15 250
6	0.013	300	15 080
7	0.037	1 607	13 790
8	0.111	4 880	10 620
9	0.175	7 600	7 813
10	0.232	10 080	5 307
11	0.283	12 290	3 103
12	0.312	13 530	1 877
13	0.330	14 310	1 093
14	0.337	14 620	779
15	0.342	14 830	573
16	0.350	15 200	194
18	0.353	15 310	85

Was die Messungen der Impulsraten betrifft, so ist auch hier wieder darauf hinzuweisen, daß die Messungen zeitlich immer solange ausgedehnt wurden, bis man annehmen konnte, daß der statistische Fehler $\sqrt{I/t}$ kleiner als 1% war. In Abb.14 ist der Verlauf der Volumen-Extinktionskurve wiedergegeben, die, wie zu erwarten, einen S-förmigen Verlauf nimmt. Tabelle 19 enthält nun die berechneten Größen, die zum Aufzeichnen der Kurvenschar notwendig sind, welche aus dem Auftragen der jeweiligen reziproken Potenzen von v gegen den reziproken Wert der Extinktion hervorgehen soll.

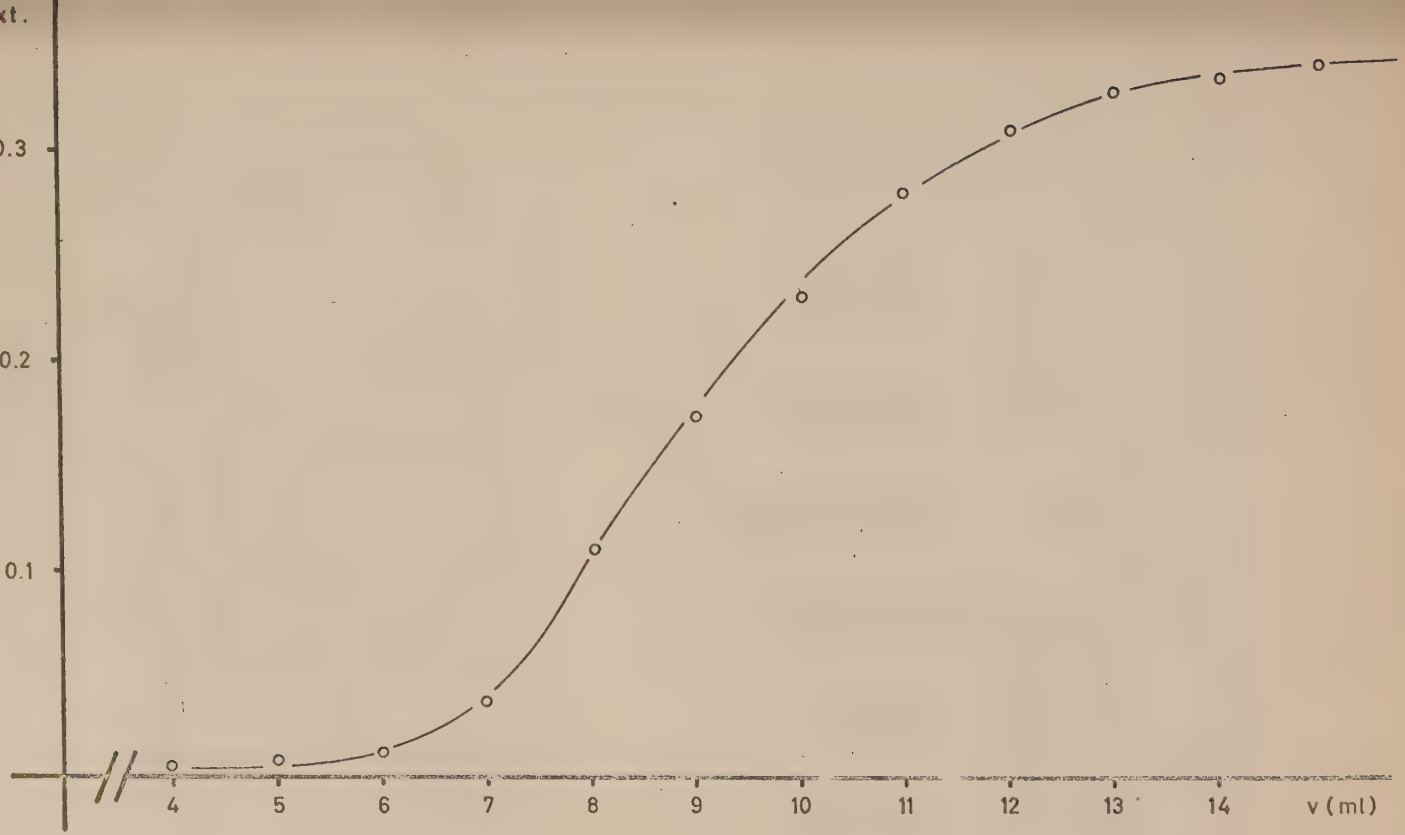


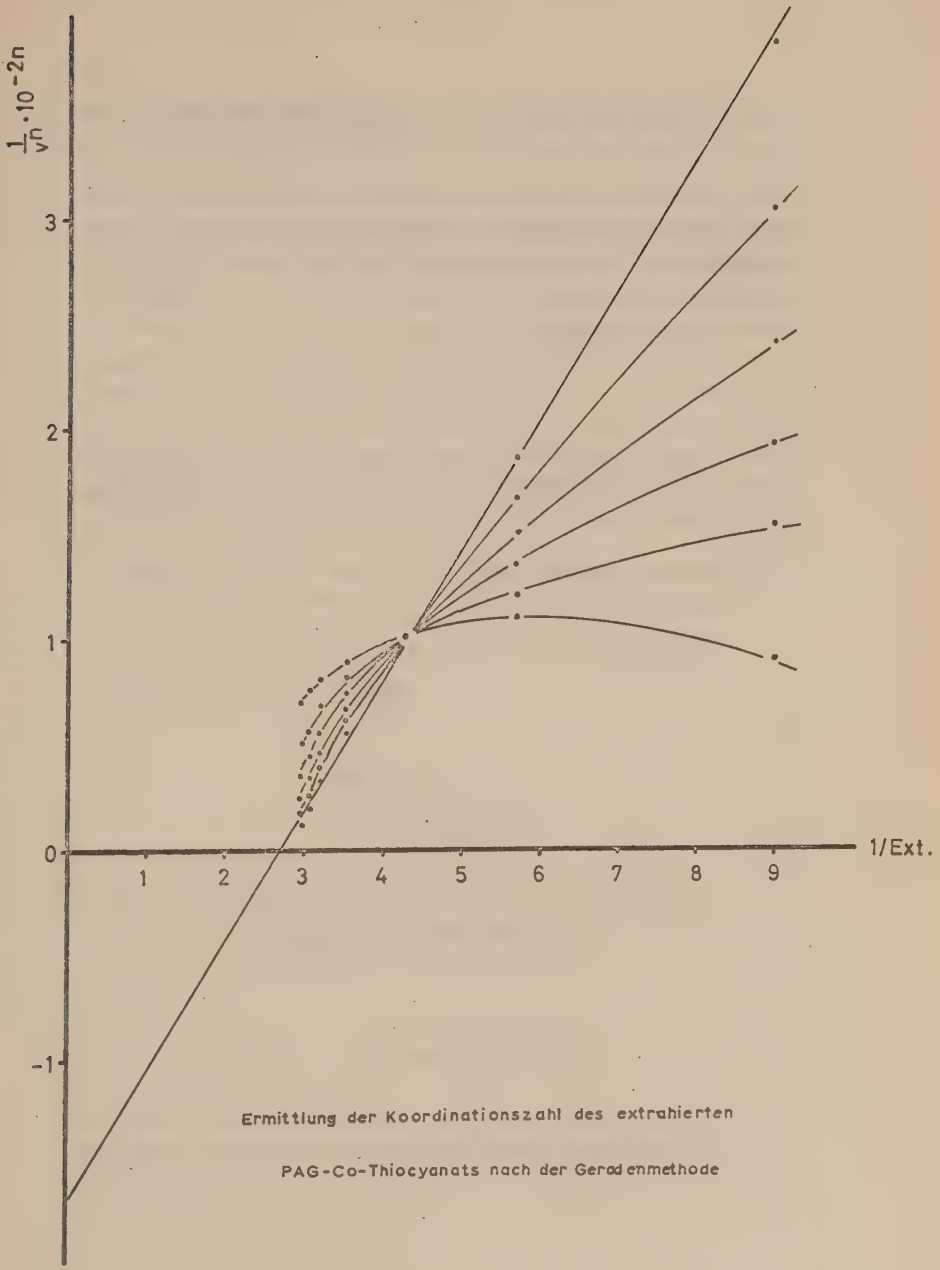
Abb. 14

Die Extinktion des Co-Thiocyanats als Funktion der SCN-Konzentration

Tabelle 19

v ml	E_1 cm^{-1}	1/E cm	$\frac{1}{v^1}\cdot 10^{-2}$ l^{-1}	$\frac{1}{v^2}\cdot 10^{-4}$ l^{-2}	$\frac{1}{v^3}\cdot 10^{-6}$ l^{-3}	$\frac{1}{v^4}\cdot 10^{-8}$ l^{-4}	$\frac{1}{v^5}\cdot 10^{-10}$ l^{-5}	$\frac{1}{v^6}\cdot 10^{-12}$ l^{-6}
4	0.005	-	-	-	-	-	-	-
5	0.007	-	-	-	-	-	-	-
6	0.013	-	-	-	-	-	-	-
7	0.037	27.00	1.43	2.04	2.92	4.16	5.95	8.53
8	0.111	9.00	1.25	1.56	1.95	2.44	3.06	3.81
9	0.175	5.71	1.11	1.23	1.37	1.52	1.69	1.88
10	0.232	4.31	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
11	0.283	3.53	0.91	0.83	0.75	0.68	0.62	0.56
12	0.312	3.20	0.83	0.70	0.58	0.48	0.40	0.33
13	0.330	3.03	0.77	0.59	0.46	0.35	0.27	0.21
14	0.337	2.96	0.71	0.51	0.36	0.26	0.19	0.13
15	0.342	-	-	-	-	-	-	-
16	0.350	-	-	-	-	-	-	-

Die Abb. 15 stellt nun die graphische Auswertung der hier aufgezeichneten Daten dar. Daraus geht hervor, daß erst bei der 6. Potenz die Bedingungen der Gleichung 4 dahingehend erfüllt sind, daß die Funktion in einer Geraden verläuft. In Tabelle 19 sind jeweils die niedrigsten und die höchsten Werte von v nicht zur Berechnung herangezogen worden. Die ersteren wurden aus Gründen der Ungenauigkeit fallengelassen, die letzteren deswegen, weil in hohen Bereichen von v die Gültigkeit der Gleichung 4 nicht mehr voll gewährleistet ist.Das Ergebnis der Anwendung der Geradenmethode auf das hier vorliegende System bietet eine gute Bestätigung des Befundes bei der Analyse der organischen Phase, daß



Ermittlung der Koordinationszahl des extrahierten

PAG-Co-Thiocyanats nach der Geradenmethode

Abb. 15

nämlich nur die Extraktion eines Hexathiocyanatocobaltats zu erwarten ist.

Mit Hilfe der Geradenmethode läßt sich auch auf einfache Weise die Größe der heterogenen Bruttobildungskonstante K_B abschätzen. Wie der Gleichung 4 zu entnehmen ist, schneidet die Gerade $1/v^n = f(1/E)$ die Ordinatenachse bei

$$-\left(\frac{b_o}{V}\right)^n \cdot K_B \quad .$$

Aus dem Ordinatenachsenabschnitt läßt sich also K_B berechnen, wenn die Größen b_o und V bekannt sind.

Ordinatenachsenabschnitt: $1.65 \cdot 10^{12} \cdot l^{-6}$
b_o = Ligandenkonzentration: $1.95 \cdot$ Mol/l
V = Meßvolumen: $25 \cdot 10^{-3} \cdot l$

$$1.65 \cdot 10^{12} \cdot l^{-6} = \left(\frac{b_o}{V}\right)^n \cdot K_B$$

$$K_B = \frac{1.65 \cdot 10^{12} \cdot l^{-6}}{\left(\frac{1.95 \text{ Mol/l}}{25 \cdot 10^{-3} l}\right)^6}$$

$$K_B = \frac{1.65 \cdot 10^{12} \cdot l^{-6} \cdot 2.5 \cdot 10^{-18} \cdot l^6 \cdot 10^8}{55 \cdot \text{Mol}^6 \cdot l^{-6}}$$

$$\underline{K_B = 7.5 \cdot l^6 \cdot \text{Mol}^{-6}}$$

Dieser Wert soll noch auf einem anderen Weg berechnet und kontrolliert werden, worauf im nächsten Kapitel eingegangen wird.

b) Berechnung der Bruttobildungskonstante aus Verteilungsmessungen

Wenn sich nach der Geradenmethode die heterogene Bruttobildungskonstante auf recht einfache Weise bestimmen ließ, so soll hier ein anderer Weg aufgezeigt werden, wie man mit Hilfe von Verteilungsdaten diesen Wert berechnen kann. Bei der nachstehenden Ableitung wird vorausgesetzt, daß nur einkernige Komplexe gebildet werden, daß die Ligandenkomponente nicht im Überschuß mitextrahiert wird, was schon früher bestätigt worden ist, und daß keine Hydrolyse stattfindet. Für eine gegenteilige Annahme haben sich im Laufe der Untersuchungen keine Anhaltspunkte ergeben.

Ausgegangen wird wieder von der heterogenen Reaktion

$$Me_{(aq)} + nA_{(aq)} \rightleftarrows MeA_{n(org)}$$

und dem daraus zu formulierenden Massenwirkungsgesetz:

$$6) \qquad K_B = \frac{[MeA_N]_{(org)}}{[Me]_{(aq)} \cdot [A]^n_{(aq)}}$$

Alle Größen der rechten Seite dieses Ausdrucks sind einer Bestimmung zugänglich. Die Gesamtkonzentration von Me in der wäßrigen Phase wäre:

$$7) \qquad [Me]_{(aq)} = [Me] + \sum_{n=1}^{n=N-1} [MeA_n] + \frac{[MeA_N]}{\lambda_N^N}$$

N bedeutet hier die maximale Koordinationszahl und λ_N der Verteilungskoeffizient dieses N-ten Komplexes

zwischen der wäßrigen und der organischen Phase. Bei hinreichend großem λ_N ist das letzte Glied auf der rechten Seite der Gleichung 7 vernachlässigbar. Weiterhin ist:

$$8) \quad [Me]_{(org)} = [MeA_N]_{(org)}$$

Es ist nun unter Anwendung einer mit Co-60 indizierten Lösung relativ einfach, die Metallionenkonzentration in beiden Phasen zu bestimmen. Die experimentellen Daten sind schon bei der Untersuchung zur Geradenmethode gewonnen worden. Sie werden aber in der nächsten Tabelle noch einmal aufgeführt. Die SCN-Konzentration verändert sich in dem hier vorliegenden Fall während der Extraktion in vernachlässigbar geringem Maße und kann deshalb mit der für den jeweiligen Versuch vorgegebenen Konzentration gleichgesetzt werden. Für verschiedene Konzentrationen von Thiocyanat soll K_B berechnet werden

Tabelle 20

	[SCN]	log[SCN]	$[SCN]^6$	$I/min_{(Org)}$	$I/min_{(aq)}$	$[Co]_{(org)}$	$[Co]_{(aq)}$
1)	0.62	-0.205	0.0589	4 780	10 620	$6.25 \cdot 10^{-5}$	$1.39 \cdot 10^{-4}$
2)	0.70	-0.154	0.1191	7 600	7 813	$9.93 \cdot 10^{-5}$	$1.02 \cdot 10^{-4}$
3)	0.78	-0.108	0.2249	10 080	5 307	$1.32 \cdot 10^{-4}$	$7.00 \cdot 10^{-5}$
4)	0.87	-0.061	0.4305	12 290	3 103	$1.60 \cdot 10^{-4}$	$4.05 \cdot 10^{-5}$
5)	0.94	-0.029	0.6699	13 530	1 877	$1.77 \cdot 10^{-4}$	$2.45 \cdot 10^{-5}$

Aus diesen Werten ergeben sich für diese fünf in Betracht gezogenen Messungen folgende heterogene Bruttobildungskonstanten:

1) $K_B = 7.7\ Mol^{-6} \cdot l^6$
2) $K_B = 8.0$ " "
3) $K_B = 8.5$ " "
4) $K_B = 9.1$ " "
5) $K_B = 10.3$ " "

Es ist zu ersehen, daß diese Zahlenwerte nur bedingt übereinstimmen. Das liegt sehr wahrscheinlich daran, daß die einzelnen Messungen bei voneinander stark abweichenden Konzentrationsverhältnissen vorgenommen worden sind. Die für K_B erhaltenen Größen sind bei den erforderlichen Arbeitskonzentrationen noch nicht in genügendem Maße von diesen Konzentrationen unabhängig und stellen damit noch keine Konstanten im strengen Sinne dar. Immerhin ist eine Übereinstimmung mit dem nach der Geradenmethode gefundenen Wert für K_B größenordnungsmäßig gegeben.

c) Abschätzung der individuellen Komplexbildungskonstanten nach einem Verfahren von BJERRUM

Es ist bisher nach zwei Verfahren aus experimentellen Daten ein Näherungswert für eine heterogene Bruttobildungskonstante, bezogen auf den Fall der Co-Thiocyanatextraktion mit PAG in Methylenchlorid, berechnet worden. Es ist bisher aber auch immer vorausgesetzt und als vernünftig angesehen worden, daß die Komplexbildung in einem reversiblen System über alle möglichen Komplexstufen geht, deren Stufengleichgewichte

folgendermaßen zu formulieren sind:

1) $Me + A \rightleftharpoons MeA_1$
2) $MeA_1 + A \rightleftharpoons MeA_2$
.....
6) $MeA_5 + A \rightleftharpoons MeA_6$

Für die individuellen Bildungskonstanten der einzelnen einkernigen Komplextypen gelten dann die Beziehungen:

1) $k_1 = \frac{[MeA_1]}{[Me][A]}$

2) $k_2 = \frac{[MeA_2]}{[MeA_1][A]}$

.....

6) $k_6 = \frac{[MeA_6]}{[MeA_5][A]}$

Es ist natürlich äußerst schwierig, die für die Berechnung dieser individuellen Bildungskonstanten notwendigen Informationen zu bekommen, weil es in den meisten Fällen unmöglich ist, die Konzentration der Zwischenstufenkomplexe zu bestimmen.

Im Folgenden soll nun die Anwendung einer Methode versucht werden, die von BJERRUM[30] in seiner grundlegenden Arbeit über die Metallkomplexbildung veröffentlicht worden ist, und die es gestattet, bei Kenntnis der jeweiligen Konzentration an freiem Liganden die

Bildungskonstanten der einzelnen Komplexstufen zu berechnen.

Es wird der Begriff der durchschnittlichen Ligandenzahl $\bar{n}$ pro in der Lösung vorhandenem Metallion eingeführt, und es läßt sich eine Bildungsfunktion aufstellen, die folgende Form hat:

$$9) \qquad \bar{n} = \frac{c_A - [A]}{c_{Me}}$$

Die Gesamtkonzentration an Metallionen c_{Me} und dem Ligand c_A ist von vornherein aus der Zusammensetzung der Lösung bekannt.

$$10) \qquad c_A = [A] + \sum_{n=1}^{n=6} n[MeA_n]$$

$$11) \qquad c_{Me} = [Me] + \sum_{n=1}^{n=6} [MeA_n]$$

Da in dem hier vorliegenden Fall die Konzentration an freiem Ligand aus der Differenz zwischen der extrahierten Ligandenkonzentration und der vorgegebenen Ligandenkonzentration abgeschätzt werden soll, sind einige vereinfachende Voraussetzungen zu machen.

Gliedert man den Ausdruck 10 auf und schreibt

$$c_A = MeA_1 + 2MeA_2 + 3MeA_3 + 4MeA_4 + 5MeA_5 + 6MeA_6 + [A]$$

so soll hier der Versuch gemacht werden, die ersten

Glieder der rechten Seite dieser Gleichung zu vernachlässigen, weil die Größenordnung ihrer Konzentration verglichen mit der der beiden äußersten Summanden $6\ MeA_6 + [A]$ gering sein dürfte. Besonders im Bereich höherer Ligandenkonzentration [A] und der damit stärkeren Ausbildung von MeA_6, das noch mit dem Faktor 6 zu multiplizieren ist, sollte dieser Eingriff vertretbar sein und den realen Verhältnissen sehr nahe kommen. Damit wäre der Zähler der Gleichung 9 c_A-[A] zugänglich durch die schon erwähnte Differenzbildung zwischen MeA_6, der hier mittels der Extraktion meßbaren Größe, und [A], der vorgegebenen Ligandenkonzentration. Die Differenz c_A-[A] erhält damit einen zwar kleinen, jedoch definierten Wert.

Die eigentliche Bildungskurve wird nun aufgestellt, indem man in einem Koordinatensystem $\bar{n}$ als Funktion von $p[A] = -\log[A]$, dem sogenannten Ligandenexponenten, aufträgt. Zur Berechnung wurden wieder die Daten verwandt, die schon bei der Ermittlung der Koordinationszahl nach der Geradenmethode gewonnen worden waren. In der folgenden Tabelle sind die zur Aufstellung der Bildungskurve notwendigen Werte wiedergegeben.

Tabelle 21

[A]	c_{MeA_6}	c_A-[A]	c_{Me}	$\bar{n}$	p[A]
0.39	$1.80 \cdot 10^{-6}$	$1.14 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	0.05	0.409
0.47	$3.90 \cdot 10^{-6}$	$2.35\ 10^{-5}$	$2.1\ 10^{-4}$	0.11	0.330
0.55	$2.10 \cdot 10^{-5}$	$12.60\ 10^{-5}$	$2.1\ 10^{-4}$	0.60	0.263
0.62	$6.30 \cdot 10^{-5}$	$37.50\ 10^{-5}$	$2.1\ 10^{-4}$	1.80	0.205
0.70	$9.90 \cdot 10^{-5}$	$59.50\ 10^{-5}$	$2.1\ 10^{-4}$	2.83	0.154
0.78	$1.30 \cdot 10^{-4}$	$7.93\ 10^{-4}$	$2.1\ 10^{-4}$	3.78	0.108
0.87	$1.60 \cdot 10^{-4}$	$9.60\ 10^{-4}$	$2.1\ 10^{-4}$	4.55	0.061
0.94	$1.80 \cdot 10^{-4}$	$10.60\ 10^{-4}$	$2.1\ 10^{-4}$	5.05	0.029
1.01	$1.87 \cdot 10^{-4}$	$11.22\ 10^{-4}$	$2.1\ 10^{-4}$	5.35	-0.006
1.09	$1.91 \cdot 10^{-4}$	$11.45\ 10^{-4}$	$2.1\ 10^{-4}$	5.45	-0.038
1.17	$1.94 \cdot 10^{-4}$	$11.61\ 10^{-4}$	$2.1\ 10^{-4}$	5.55	-0.068
1.25	$1.98 \cdot 10^{-4}$	$11.88\ 10^{-4}$	$2.1\ 10^{-4}$	5.65	-0.096
1.40	$2.00 \cdot 10^{-4}$	$12.00\ 10^{-4}$	$2.1\ 10^{-4}$	5.75	-0.147

A=SCN
Me=Co

Trägt man nun $\bar{n}$ als Funktion von p[A] auf, so ergibt sich die in Abb.16 wiedergegebene Bildungskurve.

Nachdem für das hier vorliegende Co-Thiocyanatsystem die Bildungskurve $\bar{n} = f(p[A])$ ermittelt worden ist, besteht die Aufgabe darin, die individuellen Bildungskonstanten $k_1, k_2, \ldots\ldots k_6$ zu bestimmen. Es gibt nun mehrere Verfahren, die eine Lösung dieser Aufgabe ermöglichen. Eines davon würde über ein Gleichungssystem mit sechs Unbekannten und mit Hilfe der Determinantentheorie zu einer recht exakten Lösung führen. Eine derartige Berechnung der Konstanten ist im allgemeinen mühsam, so daß man vorteilhafter Näherungsverfahren zu ihrer Bestimmung verwendet. Es ist schon erwähnt worden, daß zuvor einige Vereinfachungen gemacht worden sind, die gewisse Ungenauigkeiten zur Folge haben, und es wäre deshalb nicht sinnvoll, die daraus ermittelten Daten zu einer sehr genauen Berechnung zu benutzen. Bjerrum gibt ein Verfahren an, mit dem man eine Folge von "vorläufigen" Bildungskonstanten berechnen kann. Zur Bestimmung dieser vorläufigen Konstanten kann man die reziproke Ligandenkonzentration bei allen halbzahligen $\bar{n}$-Werten verwenden. Die Methode beruht auf der Tatsache, daß eine Lösung, in der $\bar{n} = n-0.5$ ist, ungefähr gleiche Mengen der Komplexe MeA_{n-1} und MeA_n enthält, was zu der Beziehung führt:

$$12) \qquad k_n = \left(\frac{1}{[A]}\right)_{\bar{n}=n-0.5}$$

Es ist also jeweils für einen Ordinatenwert $\bar{n}$-0.5 aus der Abb.16 der entsprechende Abszissenwert von

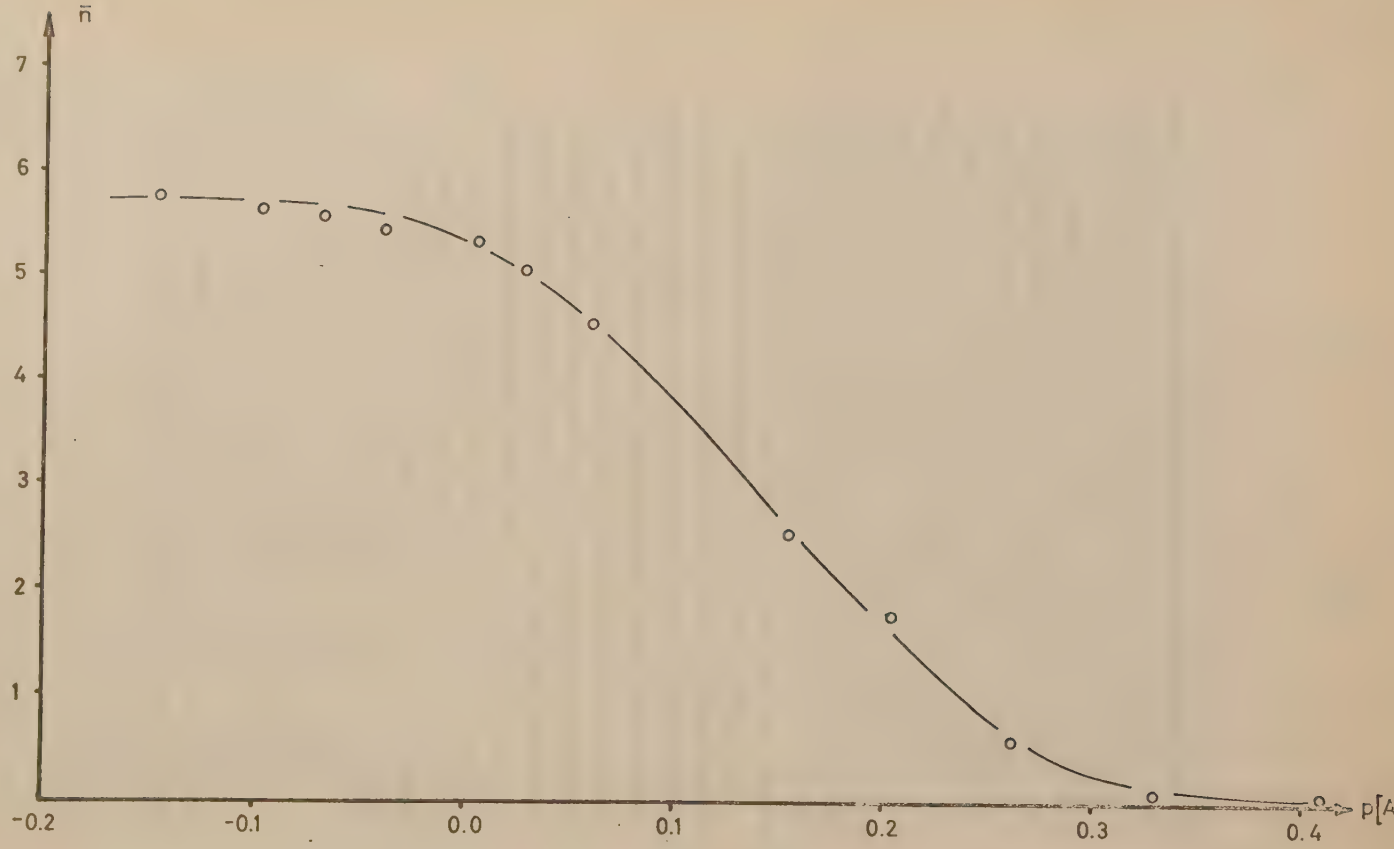


Abb. 16.

Bildungskurve: $\bar{n} = f(p[A] = p[SCN])$

p[A] zu entnehmen, und [A] daraus zu berechnen. Aus dem Ausdruck 12 läßt sich dann die Folge der individuellen Bildungskonstanten k_{1-6} bestimmen. In Tabelle 22 sind die ermittelten Werte zusammengestellt.

Tabelle 22

$\bar{n}$-0.5	p[A=SCN]	[A=SCN]	k_n
0.5	0.270	0.53	k_1 = 1.90
1.5	0.220	0.60	k_2 = 1.67
2.5	0.170	0.67	k_3 = 1.50
3.5	0.125	0.75	k_4 = 1.35
4.5	0.063	0.86	k_5 = 1.16
5.5	-0.040	1.10	k_6 = 0.82

Diese individuellen Bildungskonstanten hängen mit der Bruttobildungskonstante durch die Beziehung

13) $K_B = k_{B1} \cdot k_{B2} \cdot k_{B3} \cdot \cdot \cdot \cdot k_{B6}$

zusammen. Die Multiplikation der eben erhaltenen Werte für k_n ergibt

$$K_B = 6.1 \cdot Mol^{-6} \cdot l^6$$

Dieses Ergebnis steht in relativ guter Übereinstimmung mit den nach den beiden anderen Methoden ermittelten Werten für die Bruttobildungskonstante in dem hier vorliegenden heterogenen System der PAG-Co-Thio-

cyanatextraktion, obwohl aus den schon erwähnten Gründen keine zu hohen Anforderungen an Genauigkeit gestellt werden können.

Abschließend seien hier noch einmal die nach den drei Methoden ermittelten Werte zum Vergleich zusammengefaßt:

Methode	$K_B \cdot Mol^{-6} \cdot l^6$
Geradenmethode	7.5
Verteilungsmessungen	8.5
Methode von Bjerrum	6.1

VIII) ABSCHLIESSENDE BETRACHTUNG ZUR EXTRAKTION VON PAG-Co-THIOCYANATEN

Wenn bei Extraktionsvorgängen Angaben über die Art der extrahierten Spezies gemacht werden, so ist häufig davon die Rede, daß in der wäßrigen Phase ein Komplex des Typs MeA_n gebildet würde, der dann extrahierbar sei. Das ist sicherlich für die auch in einem wäßrigen Medium sehr starken Komplexe zutreffend. Bei der Behandlung relativ schwacher Komplexe jedoch,scheint diese Überlegung nicht den wahren Sachverhalt zu beschreiben.

Es ist oft die Beobachtung zu machen, daß ein gefärbter Metallkomplex, wie z.B. das Co-Thiocyanat, selbst bei sehr hoher Ligandenkonzentration höchstens eine schwache Färbung zeigt,wenn man sich in einem entsprechend niedrigem Zentralionenkonzentrationsbereich bewegt,

während im Moment der Extraktion in der organischen Phase eine Farbvertiefung auftritt. Für den Fall der Co-Thiocyanatextraktion ist die Intensität dieser Färbung bei molaren Kobaltkonzentrationen von 10^{-3} und weniger in der wäßrigen Phase niemals erreichbar, auch wenn nach der Höhe der Thiocyanatkonzentration die Ausbildung der gefärbten höheren Komplexe gewährleistet sein müßte. Bei der Vorstellung, daß ein höher koordinierter Komplex schon so weit vorgebildet wäre, daß die Liganden-moleküle das koordinierte Wasser in der unmittelbaren Nähe des Zentralatoms verdrängt und ersetzt hätten, müßte er die gleichen optischen Eigenschaften aufweisen, die er dann tatsächlich im nichtwäßrigen Medium zeigt. Da das aber nicht der Fall ist, könnte sich die Erklärung anbieten, daß bei niederen Metallionenkonzentrationen lediglich die Bedingungen vorgebildet werden, die beim Kontakt mit der nichtwäßrigen Phase den Sprung der Liganden in die innere Koordinationssphäre ermöglichen, und erst dadurch eine Anordnung Zentralatom-Ligand hergestellt wird, die das beobachtete optische Verhalten zur Folge hat. Die Untersuchungen und Überlegungen von EIGEN[31] und PEARSON[32] haben gezeigt, daß bei der stufenweisen Substitution der zunächst koordinierten Wassermoleküle am Zentralatom immer noch ein Zwischenstadium von Aquokomplexen anzunehmen ist.

$$[Me]_{(aq)}+[A]_{(aq)} \rightarrow [MeO_H^H \cdot O_H^H A] \rightarrow [MeO_H^H A] \rightarrow [MeA]_{(aq)}$$

Wahrscheinlich kommt man bei den hier vorliegenden Kobaltkonzentrationen gar nicht über eine der beiden mittleren Stufen dieser Reaktionsgleichung hinaus. Erst die Extraktion ermöglicht das Erreichen der letzten Stufe. Es sollten also bei den Extraktionen des

hier behandelten Typs die im Folgenden aufgeführten Bedingungen erfüllt sein:

1) Eine Komponente muß in der Lage sein, die Ladung des Metalls durch Komplexbildung zumindest zu neutralisieren.
2) Eine zweite Komponente muß die Entfernung des koordinierten Wassers begünstigen und weniger hydrophil machen.
3) Die zweite Komponente ist selbst nicht sehr hydrophil und hat eine geringere Tendenz zur Koordination als die erste, komplexbildende Komponente.
4) Die Struktur der Liganden genügt den Anforderungen der Geometrie bei der maximalen Koordinationszahl des Zentralatoms.

Diese von IRVING[33] aufgestellten Punkte für günstige Extraktionsbedingungen umfassen auch den hier behandelten Fall der PAG-Co-Thiocyanatextraktion, wobei das Thiocyanat und das PAG als die beiden erwähnten Komponenten aufzufassen sind.

IX) ANALYTISCHER TEIL: PRAKTISCHE ANWENDUNGSBEISPIELE DER THIOCYANATEXTRAKTION VON METALLIONEN UNTER VERWENDUNG VON PAG

a) Die Trennung des Kobalts von Eisen, Uran, Nickel, Mangan, und Kupfer.

Die Extraktionsmöglichkeit des Kobalts als PAG-Co-Thiocyanat in Methylenchlorid bietet gegenüber anderen extraktiven Verfahren, besonders im Hinblick auf die Aufarbeitung von bestrahlten Präparaten, einige Vorteile, auf die hier kurz eingegangen werden soll.

1) Die Extraktion mit CH_2Cl_2 hat den Vorzug, daß auf Grund des hohen spezifischen Gewichts des CH_2Cl_2 (=1.34) eine Unterphase gebildet wird, die einfach und schnell abgelassen werden kann, ohne einen Weg nehmen zu müssen, den schon eine unter Umständen radioaktive wäßrige Phase genommen hat.

2) Die isolierte organische Phase läßt sich wegen des niedrigen Siedepunktes des CH_2Cl_2(Sdp.=40°C) schnell einengen. Auf einen beliebigen Präparateträger gebracht, kann man ein festes Präparat herstellen, das keine Atome höherer Kernladungszahl enthält, abgesehen von den wenigen S-Atomen des Thiocyanats. Dadurch läßt sich eine geringe Flächenbelegung in mg/cm^2 erreichen, was für exakte Kernstrahlungsmessungen an Co-Isotopen wichtig sein kann. Darüber hinaus macht es keine Schwierigkeiten, diese Flächenbelegung durch Veraschen des PAG-Co-Thiocyanats noch weiter zu reduzieren. Die Veraschung erfolgt schon bei schwachem Erhitzen. Mit wenigen Tropfen HNO_3 aufgenommen, erhält man schließlich ein Präparat beim Eindampfen

unter einer Quarzlampe, das nur aus dem entsprechenden Co-Oxid besteht.

3) Schließlich weist das PAG keinerlei hydrolytische Effekte auf, so daß eine einmal fixierte pH-Wert-einstellung vor und nach der Extraktion konstant bleibt.

Bei den im Folgenden näher zu beschreibenden Versuchen ist besonders der letzte Punkt sehr wichtig, da es bei der quantitativen Abtrennung des Kobalts von Eisen, Nickel und Uran auf eine exakte Einstellung und Konstanz des pH-Wertes ankommt. Wie bekannt, bilden auch Uranyl- und Eisen(III)-ionen mit Thiocyanat in schwach sauren Lösungen gelb und rot gefärbte Verbindungen, die sich auch mit PAG extrahieren lassen. Das Nickel hat, wenn auch in einem sehr viel schwächerem Maß, ebenso die Tendenz, sich mit Thiocyanat zu koordinieren. DAVIES und SMITH[34] verglichen neuerdings die Assoziationsgeschwindigkeiten von Nickel und Kobalt mit Thiocyanat und fanden für Kobalt wesentlich höhere Geschwindigkeiten. Auch MAHAPATRA[35] wies Nickelthiocyanat nach und bestimmte deren Stabilität mit spektralphotometrischen Methoden. Weil schon festgestellt worden war, daß der Co-Thiocyanatkomplex bis zum pH-Wert=7 stabil ist, sollte hier noch einmal die Beständigkeit und damit Extrahierbarkeit der entsprechenden Komplexe des Eisens und Urans untersucht werden.

Zum Experiment:

Es wurden Lösungen hergestellt, die in 25 ml 50 µg Fe oder 4.26 mg U enthielten. Weiterhin waren noch jeweils 10 ml einer 20%-igen Ammoniumthiocyanatlösung und 5 ml einer 20%-igen PAG-4000-Lösung darin enthalten. Mit

HNO_3 und NaOH wurden die in Tabelle 23 angegebenen pH-Werte eingestellt. Dann extrahierte man mit 25 ml CH_2Cl_2. Der Extrakt wurde in 25 ml Kolben abgelassen und das Eisen als Thiocyanat bei 500 mμ spektralphotometrisch gemessen. Weil gefunden wurde, daß die Messung des Urans als Thiocyanat bei 350 mμ mit einem großen Fehler behaftet war, bestimmte man seine Extrahierbarkeit durch eine jeweilige Bestimmung des in der wäßrigen Phase verbliebenen Urans nach einer von DAVENPORT[36] beschriebenen Methode, mit der auch schon hier früher gute Erfahrungen gemacht worden waren. Sie gestattet die Bestimmung des Urans als Thioglykolat, einer orange gefärbten Verbindung. Gegenüber der Messung des Urans als Thiocyanat hat sie den Vorteil einer sehr guten Reproduzierbarkeit. Zum anderen wäre es nur möglich gewesen, einen kleinen aliquoten Teil des Uranextraktes zur Bestimmung abzunehmen, weil Mengen ab 1 mg wegen der zu hohen optischen Dichte photometrisch nicht mehr meßbar sind. CLINCH[37] hat eine Methode beschrieben, bei der er 2 - 200 μg Uranylthiocyanat extrahierte und auch als solches bei 350 mμ zur Messung brachte. Das Uranylthiocyanat hat bei dieser Wellenlänge einen molaren Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 5.31 \cdot 10^3$ $Mol \cdot l^{-1}$. Daraus ist ersichtlich, daß sich diese Bestimmungsmethode nur für sehr geringe Urankonzentrationen verwenden läßt. Weiterhin wurde hier auch die Erfahrung gemacht, daß die gemessenen Werte wegen des bei den angewandten pH-Bedingungen schon zum Teil mitextrahierten Thiocyanats beträchtlichen Schwankungen unterliegen. In Abb. 17 ist die Eichkurve für die Bestimmung des Urans als Thioglykolat angegeben und im Folgenden sei kurz auf die Arbeitsvorschrift für die photometrische Messung eingegangen.

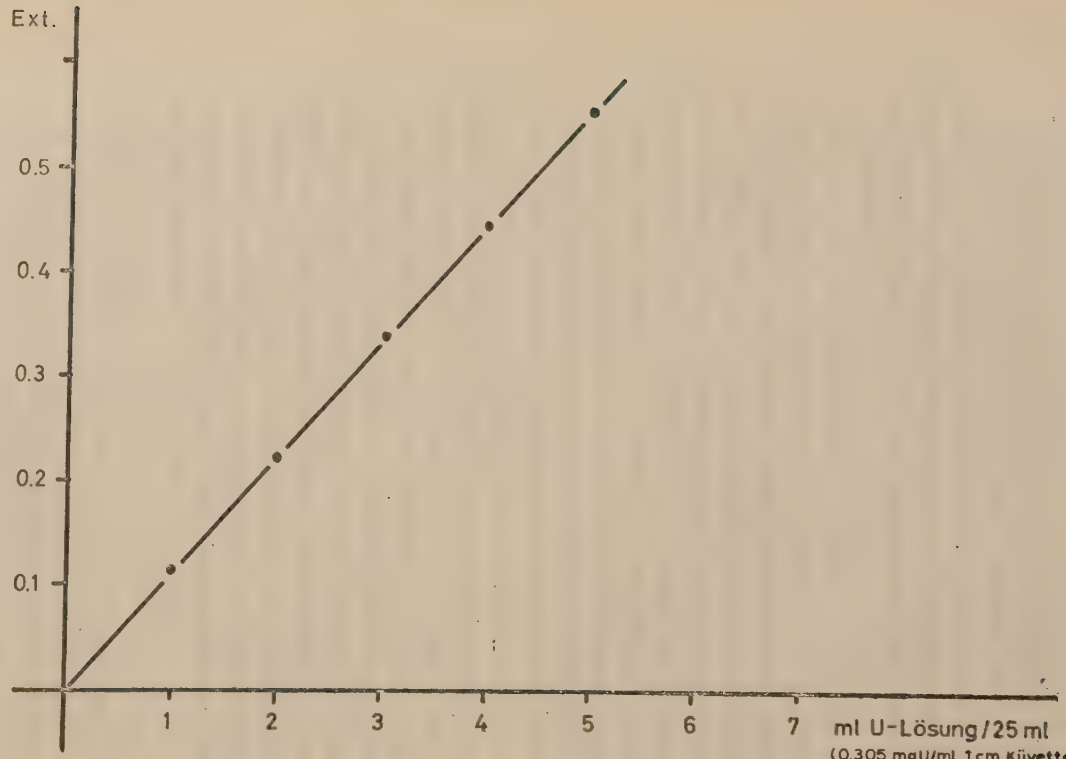


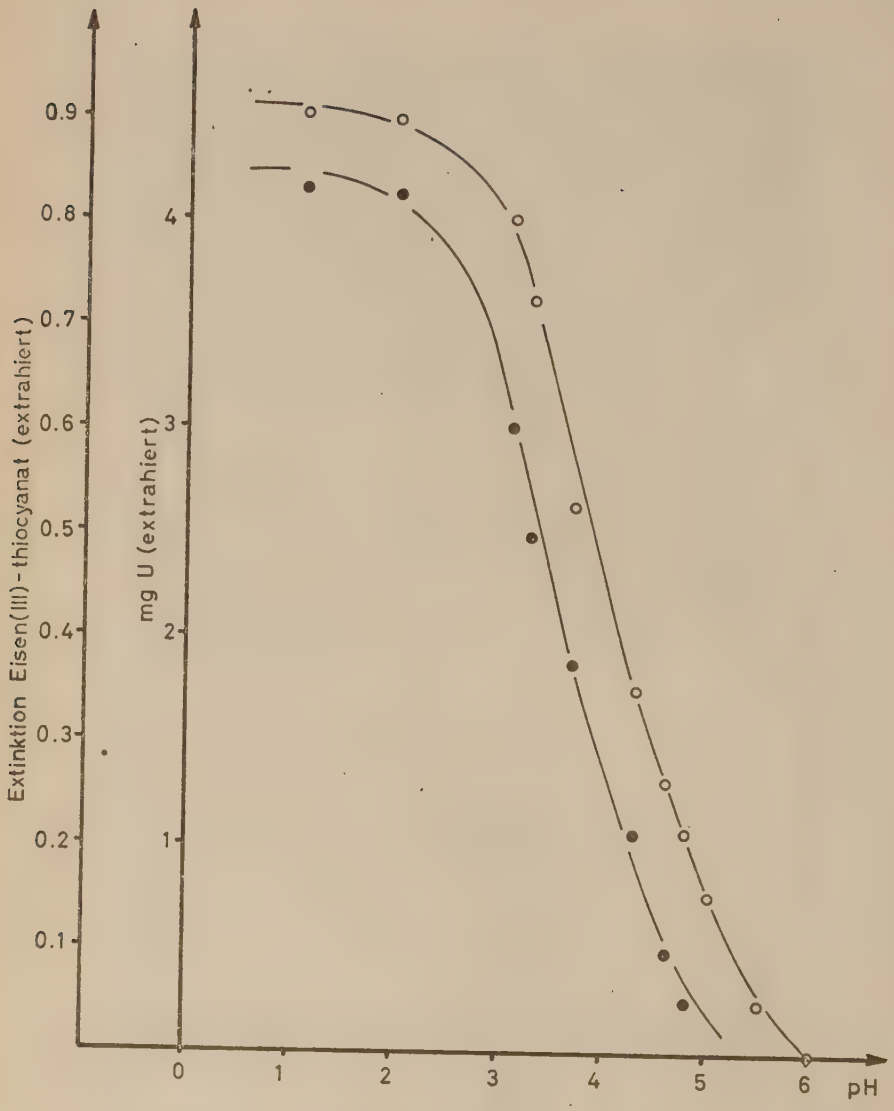
Abb. 17

Eichkurve für die Bestimmung des Urans als Thioglykolat bei 385 mμ

Arbeitsvorschrift: Die wäßrige Phase ,die zwischen 0.300 - 5µmg Uran enthalten kann, wird in einen 50 ml Meßkolben gegeben, mit 5 ml 8%-iger Thioglykolsäure (TGS) versetzt und mit 2-3 ml konz. Ammoniak auf ei - nen pH-Wert von etwa 10 gebracht. Auf 50 ml mit Was - ser aufgefüllt, läßt sich die Intensität des gefärb - ten Produktes bei 385 mµ in 1 cm, bei niederen Kon - zentrationen in 2 cm Quarzküvetten messen. Sollen noch geringere Konzentrationen bestimmt werden, kann auch von einem Meßvolumen von 25 ml ausgegangen wer - den. Auf diese Weise ist das Uran im Bereich von 100 µg - 7 mg gut meßbar.
In Tabelle 23 sind die Befunde der pH-abhängigen Extraktion von Eisen- und Uranylthiocyanat aufge - führt. Für das Eisen sind die Extinktionen in der organischen Phase, für das Uran in mg die überführ - ten Mengen angegeben, die sich aus der Differenzbil- dung Uran (gegeben) - $Uran_{(aq)}$ (gefunden) errechnen lassen.

Tabelle 23

pH - Wert	Ext.(Fe-Thiocyanat)$_{(org)}$ 500 mµ	mg $Uran_{(org)}$
1.1	0.900	4.15
2.0	0.895	4.13
3.1	0.800	3.00
3.3	0.710	2.47
3.7	0.525	1.86
4.3	0.350	1.06
4.6	0.260	0.49
4.8	0.215	0.25
5.0	0.153	-
5.5	0.050	-
6.0	0.000	-

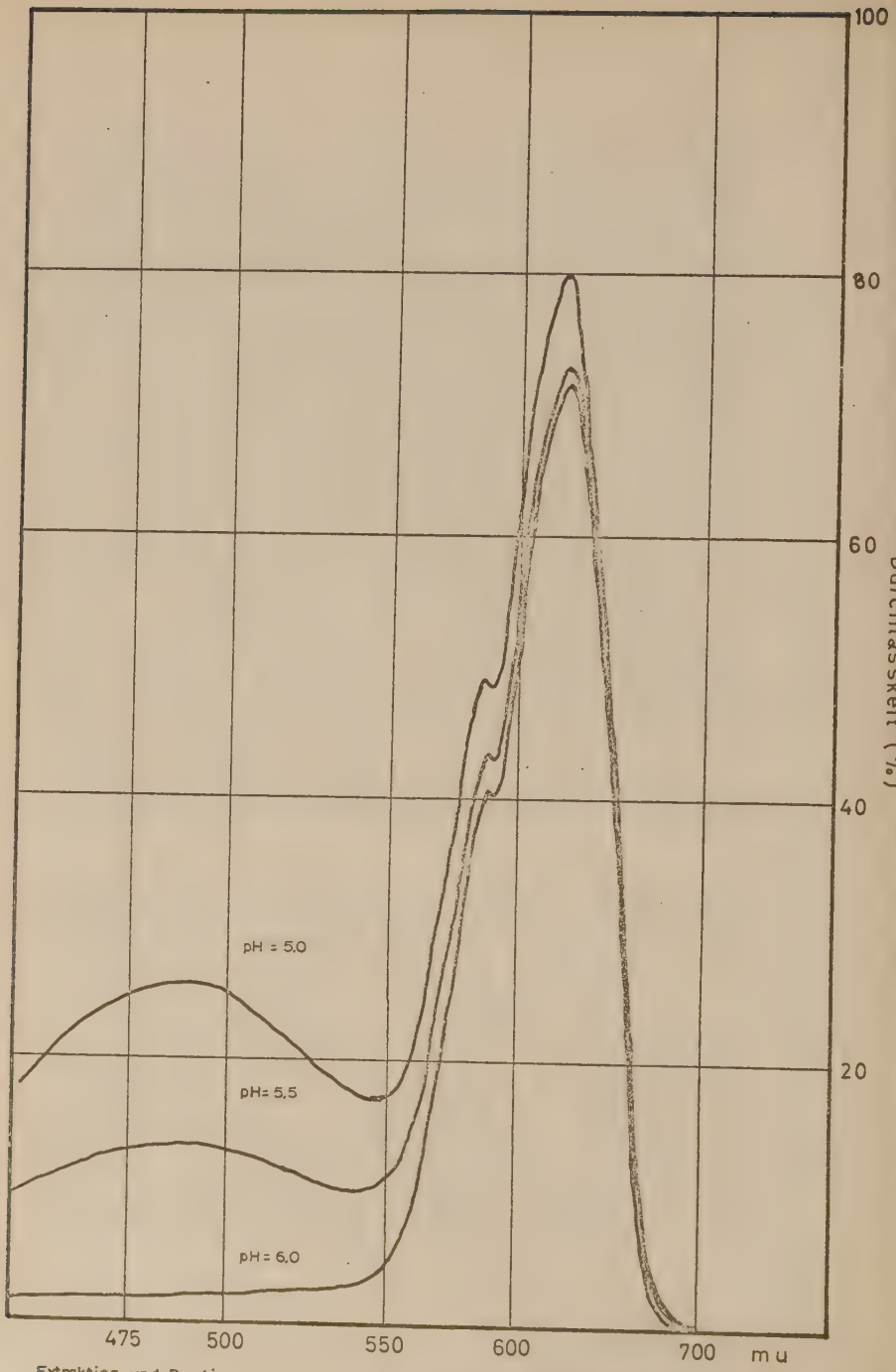


pH-Abhängigkeit der Fe- und U-Extraktion. —•—•— Eisen, —•—•— Uran.

Abb. 18

Aus der Tabelle 23 und noch deutlicher aus der graphischen Darstellung in Abb. 18 ist beim Vergleich mit Abb. 2 zu ersehen,daß die Beständigkeit und damit auch die Extrahierbarkeit des Co-Thiocyanats bis zu einem höheren pH - Bereich möglich ist. Daher läßt sich allein durch die Einstellung des pH-Wertes auf einen geeigneten Wert eine selektive Trennung des Kobalts von Uran und Eisen erreichen.Das Verhalten des Nickels ist in Tabelle 23 nicht mit aufgenommen worden, da sich schon bei niedrigen pH-Bereichen keine Extrahierbarkeit nachweisen ließ. Erst sehr große Mengen, 400-600 mg/25 ml, färbten die organische Phase grün,wenn bei einem pH-Wert von 1 gearbeitet wurde. Aber auch diese Störungen ließen sich ausschalten,sobald man die Co-Extraktionen bei höheren pH-Werten vornahm. Die von JACKWERTH[38)] veröffentlichten Verfahren zur Analyse von Reinstnickel erfahren damit eine wesentliche Vereinfachung. Der Autor arbeitete in sauren Medien bei einer Acidität von 0.5-1 n , wobei er dann zunächst mitextrahiertes Nickel wieder in die wäßrige Phase rückextrahierte und Eisen und Kobalt nach einer photometrischen Zweikomponentenanalyse bestimmte.

Für die Trennung Co - Fe soll in diesem Fall nicht von Wichtigkeit sein,daß man zu besonders hohen Verhältnissen Co : Fe kommt. Das wäre auch wegen des ausfallenden Eisenhydroxids gar nicht möglich. Das Eisen läßt sich in großen Mengen selektiv viel besser mit einer TBP-Methylisobutylketon-Mischung extrahieren . Indes ist bekannt, daß sich geringe Mengen Eisen, etwa in der hier möglichen Größenordnung bis zu 5 mg/25 ml, nur sehr schwer mit diesem Extraktionsmittel entfernen lassen, weil es Stunden dauert,bis sich die organische von der wäßrigen Phase geschieden hat. Und da auch schon 10 µg Eisen mit einer Extinktion von 0.200/25 ml



Extraktion und Bestimmung von 427 µg Co neben 50 µg Fe/25 ml

Abb. 19

CH_2Cl_2 die Co-Bestimmung sehr stark stören, dürfte der hier gemachte Vorschlag recht brauchbar sein,weil sich auf dem sehr einfachen Weg der pH-Werteinstellung mühelos bis zu 5 mg Fe/25 ml abtrennen lassen. Abb. 19 veranschaulicht den spektralen Verlauf einer Co-Fe-Mischung, die bei verschiedenen pH-Werten extrahiert wurde. Ist es dann weiter interessant, das Eisen von gleichzeitig anwesendem Nickel zu trennen, so ist lediglich der pH-Wert auf etwa 2 einzustellen, und das Eisen kann selektiv extrahiert werden. Die Maskierung des Eisens mit Kaliumfluorid, eine Methode, die auch häufig angewandt wird,hat den großen Nachteil, daß die Glasgefäße derart angegriffen werden,daß sie nach mehrmaliger Verwendung besonders zu radiochemischen Arbeiten nicht mehr benutzbar sind. An den verätzten Oberflächen des Glases neigen Radioisotope, die nur in sehr kleinen Konzentrationen vorhanden sind, stark zur Adsorption. Bei der hier vorgeschlagenen Verfahrensweise können dagegen sehr geringe Mengen Kobalt quantitativ vom Eisen abgetrennt werden.

Was für die Abtrennung des Kobalts vom Eisen gilt,trifft auch für die Trennung des Kobalts vom Uran zu. Weil größere Mengen Uran bei einem pH-Wert von 6 zur Hydrolyse neigen und Fällungserscheinungen auftreten, sind auch dem Verhältnis Co:U, bis zu dem sich noch eine gute Trennung erreichen läßt, gewisse Grenzen gesetzt. Doch lassen sich bei Gegenwart von 10 mg U/25 ml noch sehr genaue Ergebnisse erzielen.

Dagegen bietet eine quantitative Trennung des Kobalts von großen Mengen Nickel keine Schwierigkeiten. Wie schon erwähnt, konnten durch die Extraktion des Kobalts bei pH=6 auch die Störungen beseitigt werden, die üblicherweise bei Anwesenheit von hohen Nickelkonzentrationen

auftraten. Selbst bei Gegenwart von 800 mg Ni/25 ml konnte die Trennung von geringen Mengen Kobalt quantitativ erreicht werden. Ein Versuch wurde an zwei mit Deuteronen bestrahlten Nickelfolien unternommen. Dabei waren unter enderem nach einem d,α Prozess Co-Isotope entstanden, die sich nach Zufügen von 50 µg inaktivem Co-Träger quantitativ vom Nickel scheiden ließen. In der aufgearbeiteten Co-Phase konnte kernstrahlenspektroskopisch kein dabei nach d,p Prozessen gebildetes radioaktives Nickel nachgewiesen werden.
Bei der Bestrahlung von Eisen und Nickel mit Deuteronen entstehen neben den erwünschten Co-Isotopen häufig auch noch Mn- und Cu-Isotope , die eine Kernstrahlenmessung sehr stören würde. Sind die beiden Elemente in größeren Mengen anwesend,beeinträchtigen sie auch die photometrische Bestimmung des Kobalts,weil beide Elemente in Gegenwart von Thiocyanat braun oder rot gefärbt mitextrahiert werden. Leider reicht hier nicht eine einfache pH-Wertkorrektur aus,um die Mitextraktion auszuschalten. Die Störung durch Mangan und Kupfer läßt sich aber weitgehend verhindern,wenn man das Mangan,das nur in seiner vierwertigen Stufe mitextrahiert wird,mit Hydrazinsulfat reduziert oder das Kupfer mit Natriumthiosulfat maskiert. Nach diesen Maßnahmen kann das Kobalt selektiv abgetrennt werden.

Arbeitsvorschrift:

Reagenzien:
NH_4SCN-Lösung(40%)
PAG-4000-Lösung (20%)
HCl (p.a.)
HNO_3 (p.a.)
2n HCl
2n NaOH

Hydrazinsulfat
$Na_2S_2O_3$-Lösung (50%)
Tri-n-butylphosphat
Methylisobutylketon
Methylenchlorid (p.a.)

A) Trennung Co -Fe oder Co - Fe - Mn.

Die Arbeitsvorschrift gilt allgemein. Sie soll hier nur an Hand eines praktischen Beispiels beschrieben werden.

Eine Eisenfolie von etwa 500 mg enthielt durch Deuteronenbestrahlung entstandene Co-Isotope in Tracermengen. Als Träger wurden 60 µg Kobalt zugefügt. Dann wurde die Folie in 10 ml Königswasser gelöst, eingedampft, mit konzentrierter HCl noch einmal bis zur Trockene eingeengt und mit 25 ml 2n HCl aufgenommen. Das Eisen extrahierte man mit 50 ml eines 1:1 TBP-Methylisobutylketongemischs, das an 2n HCl gesättigt war. Die Phasen trennten sich sehr schnell, und etwa 99% des Eisens befanden sich in der organischen Phase. Würde man die wäßrige Phase einer zweiten Extraktion unterziehen, müßte man, wie schon erwähnt, mit mehreren Stunden rechnen, bis sich die Phasen getrennt hätten. So engte man die wäßrige Phase bis auf 1-2 ml ein, verdünnte mit Wasser auf 20 ml, fügte 10 ml der Ammoniumthiocyanatlösung und 1 ml der PAG-4000-Lösung hinzu und neutralisierte solange mit 2n NaOH, bis die tiefrote Lösung sich entfärbte. Dann füllte man auf 50 ml auf und stellte gegen Spezial-Indikatorpapier(Merck) einen pH-Wert von 6.5 ein. Mit 50 ml CH_2Cl_2 wurde dann das Kobalt selektiv extrahiert.
Bei der Anwesenheit von Mangan sind vor der Extraktion lediglich noch 10-100 mg Hydrazinsulfat hinzuzugeben.

B) Die Trennung Co - Ni oder Co - Ni - Cu.

In einer Nickelfolie von etwa 800 mg waren durch Deuteronenbestrahlung Co-Isotope gebildet worden. Nach Zufügung von 60 µg Kobalt als Träger wurde sie in 5 ml Königswasser gelöst und die Lösung bis zur Trockene eingeengt. Man nahm mit 10 ml Wasser auf, gab 10 ml der Ammoniumthiocyanatlösung und 1 ml der PAG-Lösung hinzu und richtete bei einem Volumen von 25 ml den pH-Wert wieder auf 6.5 ein. Dabei zeigte sich auch, daß diese Menge der Nickelfolie etwa 50-80 µg Eisen, entsprechend 0.01% Fe, enthielt. Mit 25 ml CH_2Cl_2 konnte aber dann die selektive Extraktion des Kobalts vorgenommen werden.
Eventuell vorhandenes Kupfer, das anfangs unter Zufügung von inaktivem Träger als Sulfid abgetrennt worden war, ließ sich mit 1 ml der Natriumthiosulfatlösung maskieren.
Wurde eine sehr geringe Flächenbelegung verlangt, engte man den Extrakt ein und veraschte ihn in einem Tiegel bei schwacher Bunsenflamme. Mit wenigen Tropfen konz. HNO_3 aufgenommen und mit 0.5 - 1 ml Methanol verdünnt, ließ sich das Kobalt auf einen Präparateträger bringen und unter einer Quarzlampe zu Co-Oxid eindampfen.

Um die Anwendbarkeit der beschriebenen Arbeitsweise zur Abtrennung von Kobalt auch auf andere Mengenverhältnisse als die schon erwähnten zu prüfen, wurde eine Versuchsreihe aus Modellösungen zusammengestellt und jeweils nach Arbeitsvorschrift das Kobalt abgetrennt und photometrisch bestimmt. In Tabelle 24 sind die Ergebnisse dargestellt. Aus ihnen ist ersichtlich, bis zu welchen Verhältnissen Co:Begleition sich das Verfahren mit guten Resultaten durchführen läßt.

Tabelle 24

Nr.	Kobalt gegeben γg	Kobalt gefunden γg	Fehler %	Begleition		Verhältnis Co:Begleition
1)	61	60	-1.5	Fe:	0.050	1: 1
2)	61	63	+3.1		0.500	1: 10
3)	61	61	±0.0		5.000	1: 100
4)	305	303	-0.5		0.050	1: 0.17
5)	305	304	-0.2		0.025	1: 0.08
6)	122	119	-2.5	Ni:	0.110	1: 1
7)	122	122	±0.0		1.10	1: 10
8)	122	120	-1.5		5.50	1: 50
9)	122	121	-0.8		11.00	1: 100
10)	122	123	+0.8		110.00	1: 1000
11)	122	121	-0.8		550.00	1: 5000
12)	122	123	+0.8		1000.00	1:10000
13)	61	60	-1.5		550.00	1:10000
14)	61	62	+1.5		1000.00	1:20000
15)	305	307	+0.8		0.11	1: 0.35
16)	427	423	-1.0		0.11	1: 0.25
17)	61	61	±0.0	U:	0.043	1: 0.7
18)	61	60	-1.5		0.426	1: 7.0
19)	61	63	+3.1		4.260	1: 70.0
20)	61	63	+3.1		8.520	1: 140.0
21)	305	307	+0.3		0.043	1: 0.014
22)	61	60	-1.5	Cu:	0.06	1: 1
23)	61	60	-1.5		0.60	1: 10
24)	61	63	+3.1		6.00	1: 100
25)	61	59	-3.2		60.00	1: 1000
26)	305	307	+0.3		0.06	1: 0.2
27)	305	305	±0.0		60.00	1: 200
28)	427	429	+0.4		0.06	1: 0.014
29)	61	63	+3.1	Mn:	0.06	1: 1
30)	61	62	+1.5		0.58	1: 10
31)	61	62	+1.5		5.80	1: 100
32)	61	60	-1.5		58.00	1: 1000
33)	305	303	-0.7		0.06	1: 0.2
34)	427	425	-0.4		0.06	1: 0.014
35)	61	63	+3.1	Fe:	0.50	1: 10
				Ni:	5.50	1: 100
						Co:Fe:Ni
						1:10:100
36)	61	60	-1.5	Fe:	0.50	1: 10
				Ni:	550.00	1:10000
				Cu:	6.00	1: 100
						Co:Fe: Ni: Cu
						1:10:10000:100
37)	61	60	-1.5	Fe:	0.50	1: 10
				Mn:	58.00	1: 1000
						Co:Fe: Mn
						1:10:1000

b) Die Trennung des Urans von Thorium

Die Untersuchung der Extraktionsbedingungen des Urans als Thiocyanat mit PAG und CH_2Cl_2 im Hinblick auf die Trennung von Kobalt zeigten, daß sich das Element sehr gut in dem Bereich von pH=2.5 bis 1n salzsauer extrahieren ließ. Dabei konnten bis zu 100 mg Uran bei Gegenwart von 10 ml 40%-iger Ammoniumthiocyanat- und 5 ml 20%-iger PAG-4000-Lösung aus 25 ml bei einem Verteilungskoeffizienten von etwa 50 mit dem gleichen Volumen CH_2Cl_2 in die organische Phase überführt werden. Zur Messung der Extrahierbarkeit des Urans wurde wieder das schon bei der Co-U-Trennung angewandte Verfahren der Bestimmung des Urans als Thioglykolat in der wäßrigen Phase gewählt.

Arbeitsvorschrift:

Reagenzien:

Uranylnitrat-Lösung (10.5 mg U/ml 1n HCl)

Uranylnitrat-Lösung (0.53 mg U/ml 1n HCl)

(Der Urangehalt war mit 8-Hydroxychinolin bestimmt worden)

NH_4SCN-Lösung (40%)

PAG-4000-Lösung (20%)

Thioglykolsäure-Lösung (8%)

Es wurden verschiedene Lösungen hergestellt, die in 25 ml zwischen 0.250 und 100 mg Uran, 10ml Ammoniumthiocyanat- und 5 ml PAG-4000-Lösung enthielten und deren Acidität etwa 0.1n salzsauer war. Mit 25 ml CH_2Cl_2 wurde dann extrahiert. Die wäßrige Phase wurde zur Bestimmung des darin verbliebenen Urans herangezogen. Dabei wurde, wie auf Seite 75 beschrieben, verfahren. Sollten geringere Konzentrationen nachgewiesen werden, engte man das wäßrige Volumen ein wenig ein und füllte mit den Reagenzien TGS und Ammoniak auf 25 ml auf.

In Tabelle 25 sind einige Versuche zur Extraktion des Urans als Thiocyanat zusammengestellt.

Tabelle 25

Uran(gegeben) mg	Uran(in wäßriger Phase verblieben) mg	Uran(extr) %	Bemerkung
0.30	< 0.050	> 85	2 cm Küvetten
0.50	< 0.050	> 90	
1.00	< 0.050	> 95	Meßvol.=25 ml
5.00	0.070	98.6	
10.00	0.180	98.2	
25.00	0.305	98.8	
50.00	1.150	97.7	1 cm Küvette
75.00	1.820	97.5	Meßvol.=25 ml
100.00	2.450	97.5	1 cm Küvette Meßvol.=50 ml

Die ersten 3 Angaben in Tabelle 25 wurden in den Grenzen angegeben,die nachgewiesen werden konnten. Es ist aber mit Sicherheit anzunehmen, daß der extrahierte Prozentsatz entsprechend den übrigen Befunden höher liegt. Bei einer wiederholten Extraktion konnte der Prozentsatz des abgetrennten Urans auf etwa 99% gebracht werden.

Engte man die organische Phase ein und veraschte den übrigbleibenden Rest in einem Filtertiegel bei schwacher Bunsenflamme,um ihn mit wenigen Tropfen Königswasser wieder aufzunehmen und auf ein Präparateschälchen aus Glas zu bringen und einzudampfen, so erwies sich diese aufgearbeitete organische Phase als nahezu völlig β-inaktiv. Gemessen wurde die Probe an dem schon früher

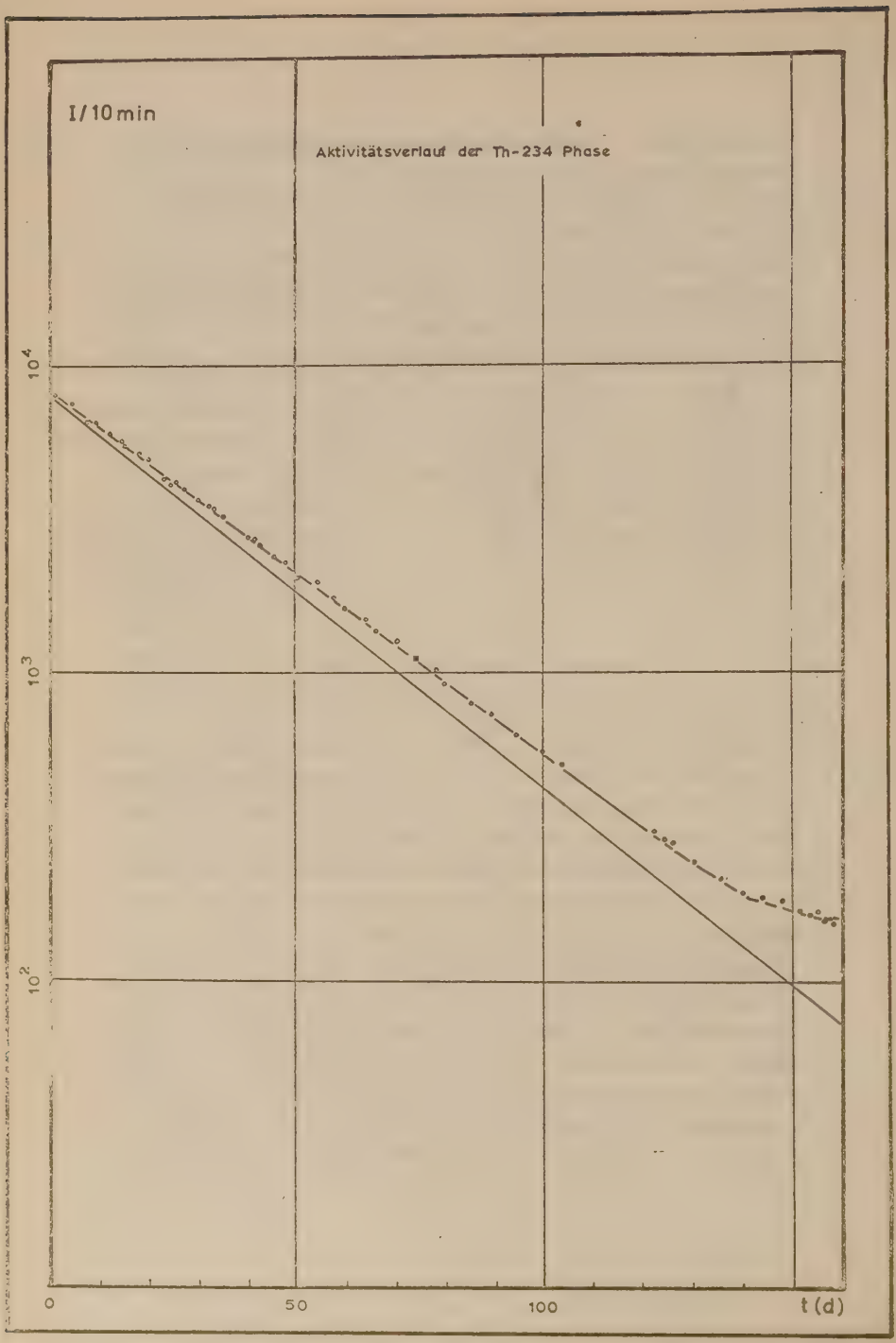

I/10 min
Aktivitätsverlauf der Th-234 Phase
10^4
10^3
10^2
0
50
100
t (d)

Abb. 20

beschriebenen Szintillationszähler FH 421,auf dessen Photokathode ein β-Meßkopf FH 421/Z9,ein sogenannter Plastic-Phosphor,aufgesetzt worden war. Um sicher zu gehen,daß nur die starke β-Strahlung des immer im Gleichgewicht mit Thorium-234 vorhandenen Protactinium-234 zur Messung gelangte, wurden die Proben grundsätzlich mit einer Aluminiumfolie von 50 mg/cm^2 Flächenbelegung abgedeckt. Um diese Beobachtung genauer zu verfolgen, wurde der im Folgenden beschriebene Versuch angesetzt.

Zum Experiment:Als Standard dampfte man 105 mg Uranylnitrat in einem Präparateschälchen ein und maß die Aktivität unter Abdeckung mit der Aluminiumfolie von 50 mg/cm^2. Das Präparat zeigte bei Abzug der Nullrate eine Impulsrate von 12580 I/10 min. Die Nullrate (N_o) lag bei 110±10 I/10 min. Dann wurden 105 mg Uranylnitrat wie in der Arbeitsvorschrift angegeben extrahiert und entsprechend präpariert. Etwa eine Stunde nach der Trennung konnte die Probe zur Messung gebracht werden. Die dann beobachtete Meßrate lag innerhalb der Fehlergrenze der Nullrate. Bei 10 unter den gleichen Bedingungen ausgeführten Extraktionen ließ sich im Mittel eine Nutzrate von 10 I/10 min. ermitteln.

Die wäßrige Phase wurde auf 10 ml eingeengt und in ein Veallsches Flüssigkeitszählrohr gebracht, das gerade dieses Volumen faßte. Das Eindampfen der Probe hätte wegen der Anwesenheit von großen Mengen Thiocyanat zu einem zu dicken und daher unbrauchbaren Präparat geführt. Man verschloß das Flüssigkeitszählrohr mit einem fest ansitzenden Gummistopfen und verfolgte die Aktivität der Lösung über 174 Tage vom 9. September 1963 bis zum 29 Februar 1964. Die apparativ bedingten Schwankungen wurden für die jeweils vor-

genommenen Messungen mit einer Uranstandardlösung korrigiert. In Abb. 20 ist der Verlauf des Aktivitätsabfalls dargestellt. Nach 160 Tagen stellte sich eine konstante Meßrate von 160±15 I/10 min. ein.

Die Ausmessung der beiden Phasen nach der Extraktion des Urans zeigt, daß sich einmal nach diesem Verfahren eine nahezu vollständige Abtrennung des Urans von dem im Gleichgewicht befindlichen Thorium erreichen läßt. Vergegenwärtigt man sich, daß sich im Falle des Gleichgewichts $1.47.10^{-12}$g Th-234 mit 100 mg U-238 im Gleichgewicht befinden,so würde das bei der Annahme einer vollständigen Trennung ein Trennverhältnis von Th:U=1:10^{11} ergeben. Da aber im Mittel stets eine β-Aktivität von 10 I/10 min. gefunden worden ist und auch wegen der nur kritisch zu wertenden Meßgenauigkeit bei niedrigen Impulsraten,läßt sich lediglich eine Abreicherung des Thoriums aus dem Uran auf weniger als 0.1% bestätigen, wobei aber zu beachten ist,daß bei der Handhabung von Tracermengen wie den hier vorliegenden des Th-234 besondere Gesetzmäßigkeiten gelten. Es wird im nächsten Abschnitt zu zeigen sein, daß sich Thorium mit weniger als 0.1% unter den hier angewandten Extraktionsbedingungen in die organische Phase verteilt.

Zum anderen läßt sich bei Betrachtung von Abb. 20 deutlich erkennen, daß man Thorium , ohne einen Rückhalteträger anzuwenden, mit einem Trennfaktor von 80 vom Uran isolieren kann.

c) Die extraktive Abtrennung von Pb-212 aus Th-232

Es ist gezeigt worden, daß sich das Uran gut von Thorium unter Anwendung der PAG-Thiocyanatextraktion trennen läßt . Dabei war aber die Konzentration des Urans um ein Viel-

faches größer als die des Thoriums. Es soll nun untersucht werden, wie sich größere Mengen Thorium unter den gleichen Extraktionsbedingungen verhalten, um der Mög - lichkeit nachzugehen, ob sich Uran auch neben höheren Thoriumkonzentrationen selektiv extrahieren lassen. Das Verfahren kann für die Beseitigung von Spuren Uran in Thoriumoxid von Bedeutung sein, worauf CLINCH[37] schon in seiner Arbeit hingewiesen hat.

Zum Experiment: Es wurde eine Lösung von 100 mg Thorium, ausgehend von Thoriumnitrat, in 25 ml hergestellt, die noch 10 ml 40%-iger Ammoniumthiocyanat- und 5ml 20%-iger PAG-4000-Lösung enthielt. Man extrahierte bei pH=1 mit 25 ml CH_2Cl_2 und ließ die farblose organische Phase in ein Becherglas ab. Es wurde auf wenige ml eingedampft, die restliche Menge in einem Porzellantiegel verascht, mit 1 ml konz. HNO_3 wieder aufgenommen und diese Lösung unter einer Quarzlampe auf einem Präparateschälchen aus Glas eingedampft. Dann wurde die Aktivität der zuvor verschlossenen Probe bei der gleichen Meßanordnung, wie sie schon bei der Verfolgung des Abfalls der Thorium-234-Aktivität angewandt worden war (Seite 84), gemessen. Es ließ sich eine Meßrate von 1550 Impulse/10 min. nachweisen, die in einem Zeitraum von etwa 10 Stunden auf 800 Impulse/10 min. abfiel. Der Versuch wurde mehrere Male wiederholt, und immer wieder zeigte sich dieser Effekt einer extrahierten, mit einer Halbwertszeit von etwa 10 Stunden abfallenden Aktivität.

Geht man die Thoriumzerfallsreihe durch, so stößt man auf das Bleiisotop Pb-212, das etwa die Eigenschaft aufweist, die bei den Vorversuchen festgestellt worden ist. Die nachgewiesene Aktivität kann von der starken β-Strahlung seiner beiden Folgeprodukte Bi-212 und Tl-208 herrühren, die mit den Halbwertszeiten von 60.5 und 3.1 min.

relativ schnell wieder nachgebildet werden. Es müßte hier also das Blei als Thiocyanat extrahierbar sein. SHEVCHENKO[39] hat berichtet, daß in 3.6 - 5.8 molaren Thiocyanatlösungen ein höherer Thiocyanatkomplex des Bleis stabilisiert wird, womit seine Extrahierbarkeit erklärbar würde.
Um die Meßgenauigkeit zu erhöhen, wurde das Experiment mit einer größeren Thoriummenge noch einmal durchgeführt.

Zum Experiment:

1 g Thorium extrahierte man wie schon beschrieben mit PAG und Thiocyanat und präparierte die organische Phase zur Messung der Aktivität. 1 Stunde nach der Trennung konnte die 1. Messung vorgenommen werden. Über 150 Stunden wurde dann die Aktivität dieser Probe verfolgt. Die einzelnen Messungen kontrollierte man mit einem Uranstandard. In Abb. 21 ist das Resultat graphisch dargestellt.

Die Abfallskurve verdeutlicht die schon angenommene Extraktion des Pb-212. Es geht weiterhin daraus hervor, daß Bi-212 und Tl-208 wenigstens zum Teil in der wäßrigen Phase verblieben sind, weil sich zu Beginn der Messungen ein Nachwachsen dieser Tochteraktivitäten feststellen läßt. Nach etwa 3 Stunden ist ein Maximum erreicht, wonach dann der Abfall mit der Halbwertszeit des Pb-212 von 10.6 h erfolgt. Aus dem sich einstellenden Untergrund von 50 I/10 min. läßt sich abschätzen, daß das Pb-212 mit einem Trennfaktor von 400 vom Thorium-232 abgetrennt worden ist. Anders ausgedrückt kann man die Verunreinigung des gewonnenen Produkts durch längerlebige Nuklide mit 0.3% angeben. Der Versuch ist ohne Hinzufügen von Pb-Träger durchgeführt worden. Darüber, wieviel des im Gleichgewicht mit 1 g Thorium-232 vorhandenen Pb-212($7.75 \cdot 10^{-14}$g) extrahiert worden ist, kann keine Angabe gemacht werden. GORSUCH[40] extrahierte auch auf

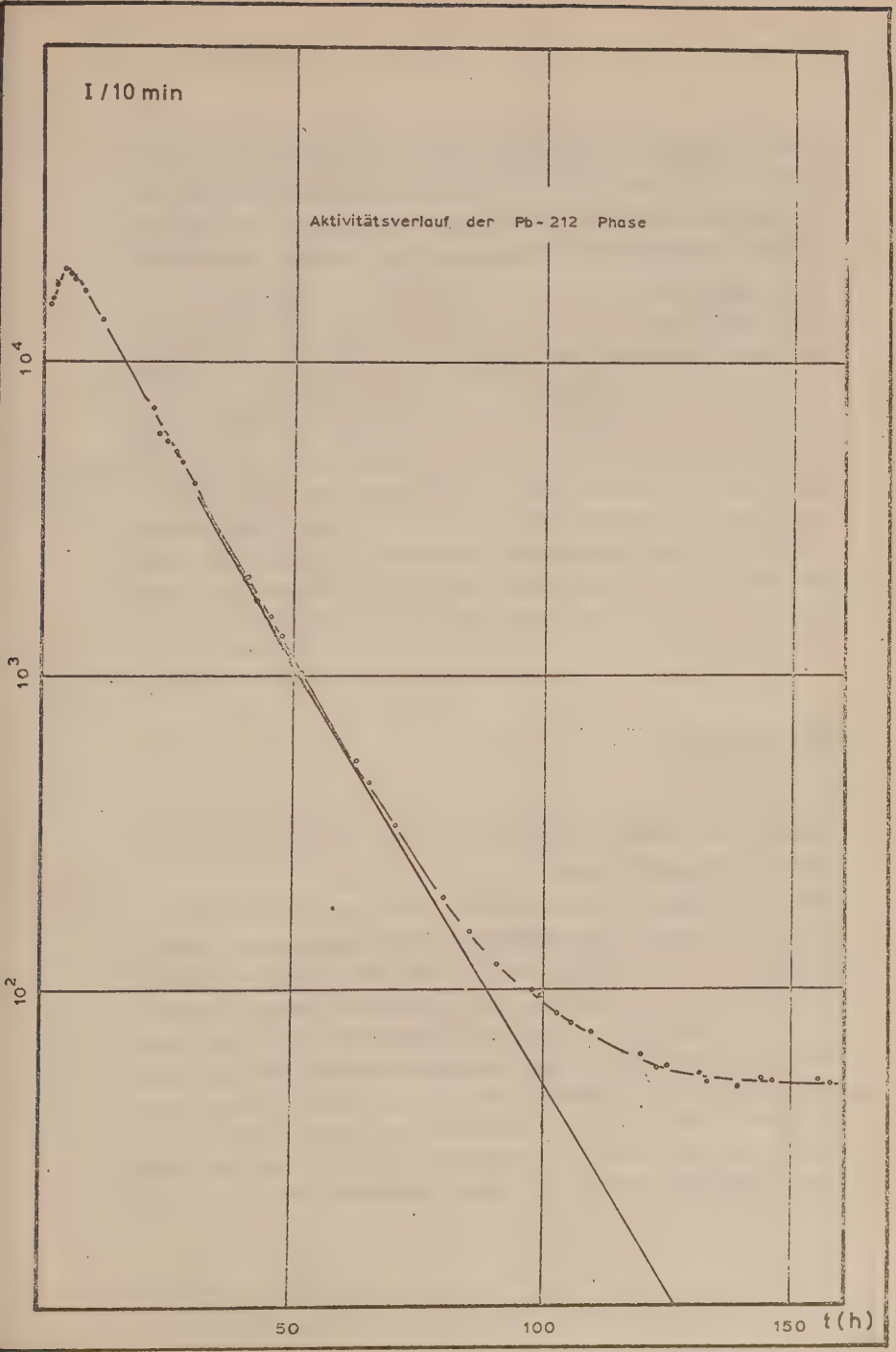

I / 10 min
Aktivitätsverlauf der Pb-212 Phase
10^4
10^3
10^2
50
100
150
t (h)

Abb 21

einem anderen Wege das Pb-212 aus 1 g Thorium-232, erhielt aber schon nach 63 Stunden Abweichungen von der Zerfallsgeraden des Pb-212 durch Mitextraktion länger-lebiger Produkte und damit einen geringeren Trenneffekt.

Im Zusammenhang mit der Trennung Uran - Thorium hat man durch diesen Versuch klären können, daß sich Uran auch bei sehr großen Überschüssen an Thorium nahezu selektiv unter den hier angewandten Extraktionsbedingungen vom Thorium abtrennen läßt. Bei den mit 100 mg Thorium vorgenommenen Extraktionen ist in dem Extrakt nach 80 Stunden keine über die Nullrate hinausgehende Aktivität mehr nachzuweisen gewesen. Daraus ist mit großer Wahrscheinlichkeit zu entnehmen, daß innerhalb gewisser Grenzen das Thorium zu weniger als 0.1% in die organische Phase gelangt.

X) ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit ist die Extrahierbarkeit des Kobalts als Polyäthylenglykol-Co-Thiocyanat in Methylenchlorid untersucht worden.
Dabei hat man zunächst einmal die Bedingungen klären und die Grenzen finden können, bis zu denen ein PAG maximal durch die komplexe Übergangsmetallsäure oxoniert sein darf, wenn es noch in der Funktion eines Extraktionsvermittlers tätig sein soll. Etwa 90% der Äthersauerstoffe eines PAG's müssen demzufolge dem Methylenchlorid zur Verfügung stehen, das sich über eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem PAG assoziiert und dadurch die Extraktion des PAG-Co-Thiocyanats bewirkt. Das Auftreten einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden Kom-

ponenten ist durch IR-spektroskopische Messungen und Messungen der kernmagnetischen Resonanz bestätigt worden.

Man hat das Auftreten einer hochviskosen Sonderphase aus PAG-Co-Thiocyanat untersucht und es in Zusammenhang bringen können mit dem Überschreiten eines maximalen Oxo - nierungsgrades und eines gewissen Löslichkeitsproduktes dieser Verbindung. Die Sonderphasen sind auch als feste Produkte präpariert und auf ihre Zusammensetzung hin analysiert worden. Dabei hat sich gezeigt, daß das Kobalt in diesem Zustand vier mal mit Thiocyanat koordiniert ist.

Im Gegensatz dazu ist für den extrahierten Kobaltthiocyanatkomplex auf Grund der Ergebnisse von chemischen Analysen, der Anwendung der Geradenmethode von Asmus und der Beobachtung und dem Vergleich der Spektren im sichtbaren Bereich ein sechs mal mit Thiocyanat koordinierter Kobaltkomplex anzunehmen.

Aus den Daten von Verteilungsmessungen, die unter Anwendung von mit Co-60 radioaktiv indizierten Kobaltlösungen vorgenommen worden sind, hat man nach drei Methoden die heterogene Bruttobildungskonstante der Reaktion

$$Co_{(aq)} + n\ SCN_{(aq)} \rightleftharpoons Co(SCN)_{n(org)}$$

bestimmen können. Nach der Geradenmethode und der einfachen Berechnung aus dem Massenwirkungsgesetz hat sich lediglich ein Wert für die heterogene Bruttobildungskonstante ergeben, während nach der Methode von Bjerrum auch ein annähernder Aufschluß über die Größe der individuellen Bildungskonstanten der stufenweisen Komplexbildung von Kobaltthiocyanat in diesem Extraktionssystem gewonnen worden ist.

Weiter ist man dann auf die analytische Anwendbarkeit der PAG-Co-Thiocyanatextraktion eingegangen. Der Vorteil dieser Art der Extraktion zeigt sich einmal in der Ausbildung einer organischen Unterphase, die schnell gemessen oder aufgearbeitet werden kann. Zum anderen lassen sich, weil das PAG keinerlei hydrolytische Effekte aufweist, exakte pH-Werte einstellen und auch während des Extraktionsvorganges konstant halten, was für die hier nachgewiesene Trennungsmöglichkeit des Kobalts von Eisen, Uran und Nickel sehr wichtig ist. Es kann auf dem einfachen Wege der pH-Werteinstellung das Kobalt von den hier genannten Elementen im Verhältnis 1:100: 140:20000 isoliert werden, wobei im weiteren die Möglichkeit offen bleibt, nach einer pH-Wertkorrektur von 6 auf 2 das Eisen und das Uran dann aus der gleichen Lösung vom Nickel zu trennen. Die Trennung des Kobalts von Kupfer und Mangan erfolgt unter Maskierung oder Reduzierung mit Natriumthiosulfat oder Hydrazinsulfat bis zu einem Verhältnis von 1:1000:1000.

Die PAG-Thiocyanatextraktion ist auch noch im Hinblick auf das Uran untersucht worden. Sie ermöglicht in einem hier gewählten Bereich bis zu 100 mg/25 ml die quantitative Überführung des Urans in die organische Phase und damit die Isolierung von seinem nächsten Folgeprodukt Th-234, was aus der nahezu vollständigen β-Strahleninaktivität des isolierten Urans hervorgeht. Die Anwendung der PAG-Thiocyanatextraktion auf größere Mengen natürlich vorkommenden Thoriums hat schließlich zu dem Ergebnis geführt, daß lediglich das in der Thoriumzerfallsreihe auftretende Folgeprodukt Pb-212, das durch die Messung seiner Zerfallskurve charakterisiert worden ist, in die organische Phase extrahiert wird. Damit ist gleichzeitig nachgewiesen, daß sich geringe Mengen Uran auch bei Gegenwart von großen Mengen Thorium unter den hier angewandten Bedingungen isolieren lassen.

XI) ANHANG

Außerhalb des Rahmens der Doktorarbeit, aber in der Zeit, während die experimentellen Untersuchungen dazu stattfanden, wurde ein Verfahren zur Trennung von Strontium-90 und Yttrium-90 ausgearbeitet.

Die Trennung des Strontiums von Yttrium(Sr-90/Y-90) mit Anionenaustauschersulfaten.

ZIEGLER[41)] hat schon auf die analytische Anwendbarkeit von Anionenaustauschersulfaten zur Fällung schwerlöslicher Sulfate gemäß dem Schema

$$R^+X_1^- + MeX_2^- \rightarrow R^+X_2 + MeX_1$$

R^+= Kation des Anionenaustauschers

hingewiesen, wodurch sich z.B. Blei von großen Überschüssen anderer Metalle trennen läßt.

Im Hinblick auf das Interesse, das eine trägerfreie Gewinnung von Y-90 hat, sollte die Möglichkeit untersucht werden,dieses Y-90 durch die Abtrennung seines radioaktiven Mutternuklids Sr-90 nach dem gleichen Verfahren darzustellen. Strontium bildet auch ein schwerlösliches Sulfat, dessen Löslichkeit etwa vier mal größer ist als die des Bleisulfats.

Zum Experiment:

Einer radioaktiven Sr-90 Menge von etwa 1 µc, die bei der schon auf Seite 84 beschriebenen Meßanordnung und bei

einer Abdeckung mit 200 mg Al/cm^2 eine Impulsrate von 80 915 I/min. aufwies, wurden 16 mg inaktives Strontiumnitrat als Träger hinzugesetzt. Um die Löslichkeit des Strontiumsulfats herabzusetzen, gab man zu dieser Probelösung von 50 ml noch das gleiche Volumen an Methanol und 6 ml konz. Salpetersäure.und percolierte diese Lösung durch eine Ionenaustauschersäule der Normalform von 12 cm Höhe (Ø 0.8 cm), die mit Dowex-IX8-Sulfat gefüllt war. Die Durchlaufgeschwindigkeit betrug 10 Tropfen/min. Nach der Sorption und Fällung des Stronfiumsulfats wurde mit 20 ml Methanol-Wasser (1:1 + 1ml HNO_3) nachgewaschen. Der Durchlauf wurde bis auf 1 ml eingeengt und schließlich in einem Präparateschälchen aus Glas eingedampft. Das Präparat verschloß man sorgfältig in einer Plastikfolie und brachte es unter Abdeckung mit 200 mg Al/cm^2 zur Messung.

Der hier angewandte Ionenaustauscher Dowex-IX8-Sulfat wurde aus käuflichem Dowex-IX8-Chlorid gewonnen.Dazu setzte man ihn mit 5%-iger Natronlauge um und wusch die entstandene basische Form in einer Säule solange mit Wasser, bis der Durchlauf frei von Chlorid war.Aus dieser Form überführte man dann den Austauscher mit 10%-iger Schwefelsäure in die Sulfatform und wusch wieder mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Durchlaufs.

Drei Stunden nach beendetem Durchlauf konnte die erste Aktivitätsmessung durchgeführt werden. Über einen Zeitraum von 330 Stunden wurde der Verlauf der Aktivität des aus dem Durchlauf gewonnenen Präparats verfolgt und ein Abfall mit der Halbwertszeit des Y-90 von $T_{1/2}$=64.5 h gefunden. Nach 600 Stunden($9 \cdot T_{1/2[Y\text{-}90]}$) ließ sich keine über die Nullrate hinausgehende Aktivität mehr nachweisen.Das beweist, daß Sr-90 nicht merklich die Säule passiert hat und zeigt die Brauchbarkeit des Verfahrens zur Gewinnung

trägerfreien Y-90. (Abb.22)

Die oberen 2 cm des Austauschers in der Säule, in der wegen einer schwachen Erhellung durch die Fällung des $SrSO_4$ die vollständige Sorption des Strontiums vermutet wurde, wurden sorgfältig entnommen und in einen Porzellantiegel überführt, verascht und auf einen Präparateträger gebracht. Die Aktivitätsmessung dieser Probe zeigte bei der üblichen Abdeckung 5 Stunden nach der Trennung eine Impulsrate von 3 700 I/min.

Gemäß der Gleichung

$$A_{Y\text{-}90} = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot A_{oSr\text{-}90} \cdot (e^{-\lambda_1 \cdot t} - e^{-\lambda_2 \cdot t})$$

λ_1 = Zerfallskonstante des Sr-90
λ_2 = Zerfallskonstante des Y-90
t = Zeit in Stunden nach der Trennung

bildet sich Y-90 wieder aus Sr-90 nach, wobei nach 5 Stunden schon wieder eine Aktivität von etwa 4400 I/min. hätten beobachtet werden müssen, bezieht man sich mit A_o auf den bei radioaktiven Gleichgewicht gemessenen Wert von 80 915 I/min. Der Minusbefund dürfte einmal darauf zurückzuführen sein, daß einiges Strontium noch unterhalb der oberen 2 cm des Austauschers gefällt wurde. Zum anderen war die Schichtdicke des veraschten Austauschers höher als die in dem anfangs eingedampften Präparat, wodurch auch ein Teil der Intensität aus Gründen der Selbstabsorption nicht mehr zur Messung gelangen konnte. Der weitere Anstieg folgte der Gesetzmäßigkeit der oben angeführten Gleichung, wenn man die gefundenen Meßraten mit einem Faktor von 1.18 auf den theoretisch verlangten Wert korrigierte.

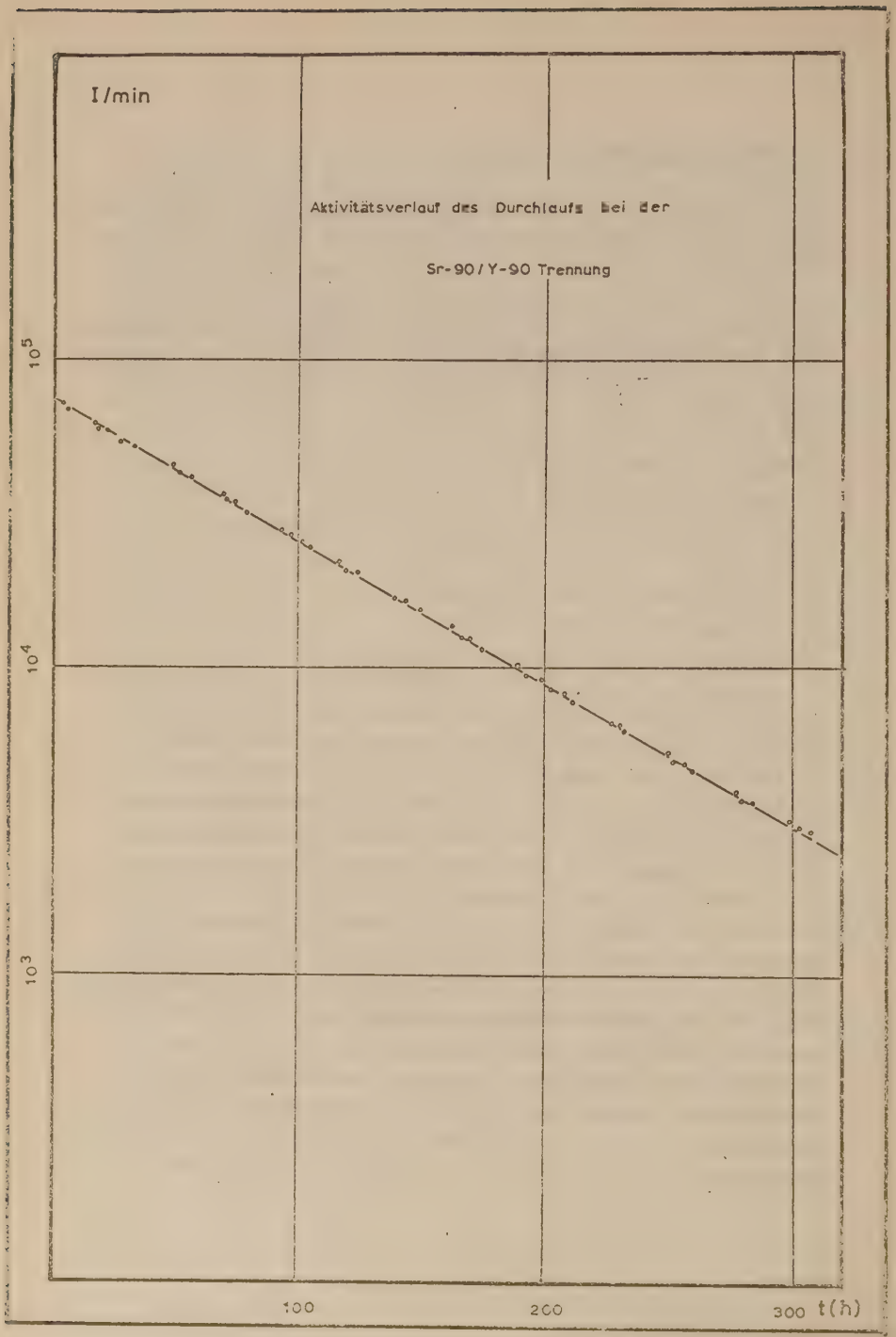

I/min
Aktivitätsverlauf des Durchlaufs bei der
Sr-90/Y-90 Trennung
10^5
10^4
10^3
100
200
300
t(h)

Abb. 22

Belieβ man nach der ersten Y-90 Abtrennung das gefällte Strontiumsulfat in der Säule und wiederholte die Elution des Y-90 nach 11 Tagen, lieβ sich wieder Y-90 von guter Reinheit gewinnen. In dieser Zeit hatten sich 93% des Y-90 aus der Strontiumsulfatfällung nachgebildet. Später entnommene Proben waren schon durch miteluiertes Sr-90 verunreinigt und zeigten nur noch einen geringen Trennfaktor.

Die Gewinnung des Y-90 mittels eines Austauscherverfahrens im Durchlauf erweist sich gegenüber der Methode seiner zunächst selektiven Sorption als vorteilhaft, weil im letzteren Fall das Y-90 einen Weg nehmen müβte, der noch durch Sr-90 verunreinigt sein kann, was die Reinheit des Präparats stark beeinträchtigen würde.

XII) LITERATURVERZEICHNIS

1) Ziegler: Z.anal.Chemie 171,111 (1959)
2) Ziegler: Z.anal.Chemie 182,166 (1961)
3) Ziegler u.Matschke: Z.anal.Chemie 184,166 (1961)
4) Ziegler u.Winkler: Z.anal.Chemie 195,241 (1963)
5) Vogel: Ber.dtsch.chem.Ges. 8,1553 (1865)
6) Ziegler,Glemser,Preisler: Angew.Chemie 86,436 (1956)
7) Ziegler,Glemser,Petri: Z.anal.Chemie 154,81 (1957)
8) Brown: Anal.Chem. 31,1805 (1959)
9) Jackwerth: Z.anal.Chemie 207,188 (1964)
10) Specker u. Werding: Z.anal.Chemie 200,337 (1964)
11) Schmeiser : Radionuklide, Springer Verlag(1963),125
12) Verstegen: J.inorg.nucl.Chem. 27,201, (1965)
13) Davison : J.chem.Soc. 3273 (1958)
14) Miyake: J.Am.Chem.Soc. 82,3040 (1960)
15) Miyazwa:J.Chem.Phys.37,2764 (1962)
16) Wurzschmitt: Z.anal.Chemie 130 , 105 (1949/50)
17) Schütte: Z.Naturforschung 18a, 825 (1963)
18) Chatt: J.chem.Soc. 2712 (1956
J.inorg.nucl.Chem. 8, 671 (1958)
19) Kornick u. Schneider: Cand.J.Chem. 35, 1157 (1957)
20) Kiss: Z.physik. Chemie A186, 239 (1940)
21) Babko: Zhur.Obshschei.Khim. 20, 228 (1950)
22) West: Anal.Chem. 23, 334 (1951)
23) Proll: J.Phys.Chem. 65, 1993 (1961)
24) Fine: J.Am.Chem.Soc. 84, 1139 (1962)
25) Joung u.a.:Ind.Eng.Chem.,Anal.Ed. 18,264 (1946)
26) Job: Ann. Chim. (10) 9,113 (1928)
27) Yoe u. Jones:Ind.Eng.Chem.,Anal.Ed. 16, 111 (1944)
28) Asmus,Hinz,Ohls,Richly:Z.anal.Chemie 178, 104 (1960)
29) Specker,Werding,Schiewe:Z.anal.Chemie 206,161 (1964)
30) Bjerrum: Dissertation,Kopenh. 1941 (2.Aufl.1957)

31) Eigen: Z. Elektrochemie 64, 115 (1960)
32) Pearson: J.Phys.Chem. 63, 321 (1959)
33) Irving u. Eddington: J.inorg.nucl.Chem. 15,158(1960)
34) Davies u. Smith: Proc.Chem.Soc. 380 (1961)
35) Mahapatra: J.Ind.Chem.Soc. 38, 845 (1961)
36) Davenport u. Thomasson: Anal.Chem. 21,1093(1949)
37) Clinch: Analyst 82, 800 (1957)
38) Jackwerth: Z.anal.Chemie 206, 338 (1964)
39) Shevchenko: Ukrain.Khim.Zhurn.27, 11 (1961)
40) Gorsuch: Analyst 84, 135 (1959)
41) Ziegler: Z.anal. Chemie 180, 1 (1961)

Lebenslauf

Am 11. Januar 1932 wurde ich als Sohn des kaufmännischen Angestellten Friedrich Rittner und seiner Ehefrau Margarete, geb. Ellspermann, in Speyer geboren. In Paderborn besuchte ich von 1938 - 1942 die Volksschule und ab 1942 mit einer kurzen Unterbrechung nach dem Ende des Krieges das humanistische Gymnasium Theodorianum, an dem ich 1952 das Abitur bestand. Zum Wintersemester 1952/53 schrieb ich mich in der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Göttingen ein und begann mit dem Studium der Chemie. Im Sommersemester 1954 praktizierte ich an der Technischen Hochschule in Delft/Holland, und im Sommersemester 1955 unterbrach ich mein Studium für eineinhalb Jahre, um in Helsinki/Finnland in einem analytischen Laboratorium zu arbeiten. Zum Wintersemester 1956/57 kehrte ich nach Göttingen zurück und setzte mein Studium fort Im Sommersemester 1958 legte ich das Vordiplomexamen ab, im Sommersemester 1961 das Hauptdiplomexamen, und 1962 begann ich unter Herrn Privatdozenten Dr. M. Ziegler die experimentellen Untersuchungen zu meiner Dissertation über die Extraktion von Übergangsmetallthiocyanaten unter Verwendung von Polyäthylenglykolen.

Meine akademischen Lehrer in dieser Zeit waren die Herren: Prof. Dr. W. Bingel, Prof. Dr. H. Brockmann, Prof. Dr. C. Correns, Prof. Dr. E.U. Franck, Prof. Dr. O. Glemser, Prof. Dr. Graeser, Prof. Dr. A. Flammersfeld, Prof. Dr. R. Hilsch, Prof. Dr. W. Jost, Prof. Dr. A. Schneider, Prof. Dr. H. Strehlow, Prof. Dr. J. Zemann und Privatdozent Dr. M. Ziegler.